



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76465

Hyou TAKAHASHI, et al.

Appln. No.: 10/613,044

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: July 07, 2003

For: RESIST COMPOSITION

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

for John Callahan Reg. No. 32,607
Mark Boland
Registration No. 32,197

Enclosures: Japan 2002-196011
Japan 2002-261345
Japan 2003-085831

Date: October 8, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 1]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 8 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P04171301

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/038
G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高橋 表

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 水谷 一良

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 安波 昭一郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 白川 浩司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-196011

【出願日】 平成14年 7月 4日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 活性光線または放射線の照射により、活性種を発生する化合物、

(B) (A) の化合物から発生した活性種と反応及び／又は電子移動し、(A) の化合物から発生した活性種と異なる活性種を発生する化合物、及び

(C) (B) の化合物から発生した活性種から電子移動し、酸を発生する化合物、を含有し、

(D) (B) の化合物から発生した活性種の酸化電位の 1/2 波を E_{pa} とし、(C) の化合物の還元電位の 1/2 波を E_{pc} とすると、 $E_{pc} - E_{pa} > 0$ の関係を満す、ことを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 更に、(E) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】 (A) の化合物が、下記式 (I) で表される構造を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物。



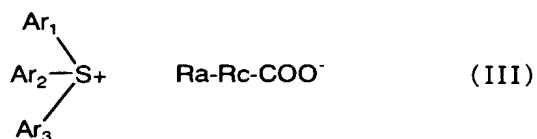
式 (I) において、

Ra は、水素原子、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、 $-COO^-$ あるいは $-SO_3^-$ を表す。

Rb は、単結合、 $-C(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表す。

【請求項 4】 (A) の化合物が、下記式 (I I I) で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物。

【化 1】



式 (III) において、

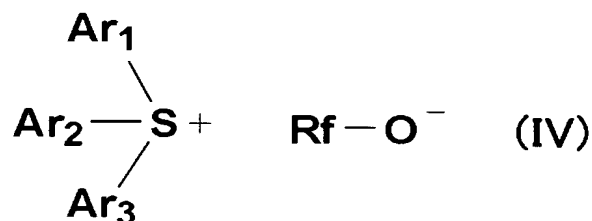
Raは、水素原子、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を表す。

Rcは、CH₂、CHRa、C(Ra)₂を表す。

Ar₁、Ar₂、Ar₃は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【請求項 5】 (A) の化合物が、下記式 (IV) で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のレジスト組成物。

【化 2】



式 (IV) において、

Rfは、水素原子、置換又は無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を表す。

Ar₁、Ar₂、Ar₃は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

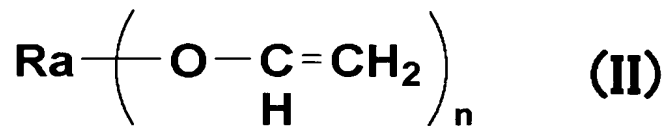
【請求項 6】 (C) の化合物のE_{pc}が、-1.15Vよりも正であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】 (B) の化合物が、分子内にベンゼン環原子団を 1～10 個含むフェノール誘導体であり、さらにヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基を分子内にそれぞれ少なくとも 1 つ有する化合物であることを特徴とする請求

項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【請求項 8】 (B) の化合物が、下記式 (I I) で表される構造を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【化 3】



式 (I I) において、

Ra は、置換または無置換のアリール基もしくは置換または無置換の直鎖、分岐鎖または脂環炭化水素基或いはそれらの組み合わせを表し、途中にカルボニル基、酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

n は、1 ～ 10 の整数を表す。

【請求項 9】 (B) の化合物が、環状エーテル化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【請求項 10】 活性光線または放射線が、電子線、X 線あるいは極紫外線 (EUV) であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のファブリケーションプロセスに好適に用いられるレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に、電子線、X 線、又は極紫外線 (EUV) を使用して高精細化したパターンを形成しうるネガ型及びポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、さらにKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

【0 0 0 3】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のネガ型レジストが望まれている。特にウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ネガ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、と、解像性の低下やパターン形状の劣化が起これ、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状はトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

【0 0 0 4】

かかる電子線やX線リソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤、及び酸発生剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0 0 0 5】

化学増幅型のネガレジストの性能向上に対しては、これまで種々の検討がなされてきたが、特に酸発生剤の観点からは下記に示すような検討がなされてきた。特許文献 1（特公平8-3635号公報）には有機ハロゲン化合物、特許文献 2（特開平2-52348号公報）にはBr、Clが置換した芳香族化合物、特許文献 3（特開平4-367864号公報）、特許文献 4（特開平4-367865号公報）にはBr、Clが置換されたアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特許文献 5（特開平3-87746号公報）にはハロアルカンスルホネート化合物、特許文献 6（特開平6-199770号

公報)にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特許文献7(特許第2968055号公報)にはフェノール性ヒドロキシ基を有するトリフルオロメタンスルホネート化合物、特許文献8(特開2001-142200号公報)にはフェノール性ヒドロキシ基を有する特定のベンゼンスルホネート化合物等がそれぞれ開示されている。

しかしながら、これらの化合物の、いずれの組合せにおいても、超微細領域での高感度、高解像性、良好なパターン形状は同時に満足できるものではなかった。

【0006】

一方、電子線又はX線用のポジ型レジストに関しては、これまで主にKrFエキシマレーザー用のレジスト技術が転用されて検討されてきた。たとえば特許文献9(特開2000-181065号公報)には電子ビーム照射で酸を発生する化合物と沸点250℃以下のアミン化合物の組合せが、さらに特許文献10(欧州特許0919867号明細書)には酸分解性基を有するポリマー、酸発生剤及び電子線増感剤の併用が、さらには特許文献11(特表平7-508840号公報)には、アミド化合物の併用がそれぞれ開示されている。さらに、特許文献12(特開平3-200968号公報)にはマレイミド化合物、特許文献13(特開平7-92680号公報)にはスルホンアミド化合物の使用が、また特許文献14(特開平11-44950号公報)には-SO₂-NH-SO₂-部分構造を含むスルホンイミド化合物が開示されているが、これらの改良の試みにおいても、いずれも高感度と高解像性・矩形レジスト形状を両立させるものではなかった。

また、KrFやArFのような短波長のエキシマレーザー光を露光光源とするリソグラフィーにおいても、0.20μm以下の超微細なパターン形成をターゲットとしているが、やはり電子線リソグラフィーと同じく、感度、解像性、パターン形状の各特性を同時に満足できておらず、これらの特性を同時に満足できるレジスト組成物が強く望まれていた。

【0007】

【特許文献1】

特公平8-3635号公報

【特許文献2】

特開平2-52348号公報

【特許文献 3】

特開平4-367864号公報

【特許文献 4】

特開平4-367865号公報

【特許文献 5】

特開平3-87746号公報

【特許文献 6】

特開平6-199770号公報

【特許文献 7】

特許第2968055号公報

【特許文献 8】

特開2001-142200号公報

【特許文献 9】

特開 2 0 0 0 - 1 8 1 0 6 5 号公報

【特許文献 1 0】

欧州特許 0 9 1 9 8 6 7 号明細書

【特許文献 1 1】

特表平 7 - 5 0 8 8 4 0 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 3 - 2 0 0 9 6 8 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 7 - 9 2 6 8 0 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 1 1 - 4 4 9 5 0 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、特に電子線、X線又は極紫外線（EUV）を用いた半導

体素子の微細加工において高感度、高解像性、良好なパターン形状の特性を同時に満足するレジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、上記目的が、特定の酸発生剤を複数の活性種で有効に活性化することで、酸発生量を劇的に増加させることにより解決することを見出し、本発明のレジスト組成物を見出すに至った。

即ち、本発明は下記構成より成る。

【0010】

- (1) (A) 活性光線または放射線の照射により、活性種を発生する化合物、
- (B) (A) の化合物から発生した活性種と反応及び／又は電子移動し、(A) の化合物から発生した活性種と異なる活性種を発生する化合物、及び
- (C) (B) の化合物から発生した活性種から電子移動し、酸を発生する化合物、を含有し、
- (D) (B) の化合物から発生した活性種の酸化電位の1/2波を E_{pa} とし、(C) の化合物の還元電位の1/2波を E_{pc} とすると、 $E_{pc} - E_{pa} > 0$ の関係を満す、ことを特徴とするレジスト組成物。

【0011】

- (2) 更に、(E) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする(1) に記載のレジスト組成物。

【0012】

- (3) (A) の化合物が、下記式(I)で表される構造を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のレジスト組成物。



式(I)において、

Raは、水素原子、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の直鎖

、分岐鎖または環状アルキル基、 $-\text{COO}^-$ あるいは $-\text{SO}_3^-$ を表す。

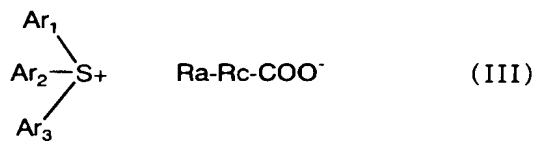
Rbは、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を表す。

【0013】

(4) (A) の化合物が、下記式 (III) で表されることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のレジスト組成物。

【0014】

【化4】



【0015】

式 (III) において、

Raは、水素原子、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を表す。

Rcは、 CH_2 、 CHRa 、 $\text{C}(\text{Ra})_2$ を表す。

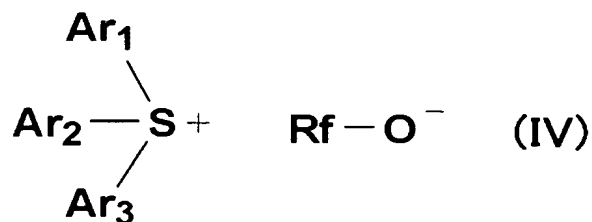
Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0016】

(5) (A) の化合物が、下記式 (IV) で表されることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のレジスト組成物。

【0017】

【化5】



【0018】

式 (I V) において、

R f は、水素原子、置換又は無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を表す。

A r₁、A r₂、A r₃は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0019】

(6) (C) の化合物のE_{pc}が、-1.15Vよりも正であることを特徴とする (1) ~ (5) の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【0020】

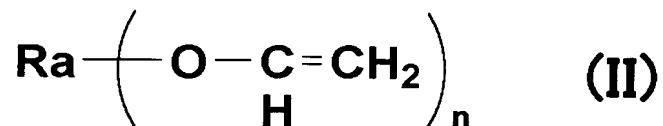
(7) (B) の化合物が、分子内にベンゼン環原子団を 1 ~ 10 個含むフェノール誘導体であり、さらにヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基を分子内にそれぞれ少なくとも 1 つ有する化合物であることを特徴とする (1) ~ (6) の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【0021】

(8) (B) の化合物が、下記式 (I I) で表される構造を含有することを特徴とする (1) ~ (7) の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【0022】

【化6】



【0023】

式 (I I) において、

Raは、置換または無置換のアリール基もしくは置換または無置換の直鎖、分岐鎖または脂環炭化水素基或いはそれらの組み合わせを表し、途中にカルボニル基、酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

n は、1 ～ 1 0 の整数を表す。

【 0 0 2 4 】

(9) (B) の化合物が、環状エーテル化合物であることを特徴とする (1) ～ (8) の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【 0 0 2 5 】

(1 0) 活性光線または放射線が、電子線、X 線あるいは極紫外線 (E U V) であることを特徴とする (1) ～ (9) の何れか 1 項に記載のレジスト組成物。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

SPIE ., 3999, pp. 386 (2000) には、2 級アルコールとして exo-Norborneol を、酸発生剤として、ジフェニルヨードニウム・トリフレートを使用した酸増殖の機構が報告されている。しかし、上記報告ではフェノール系樹脂、実際には PHS (ポリヒドロキシスチレン) とノボラック中では酸が増殖しないとの記載が有る。

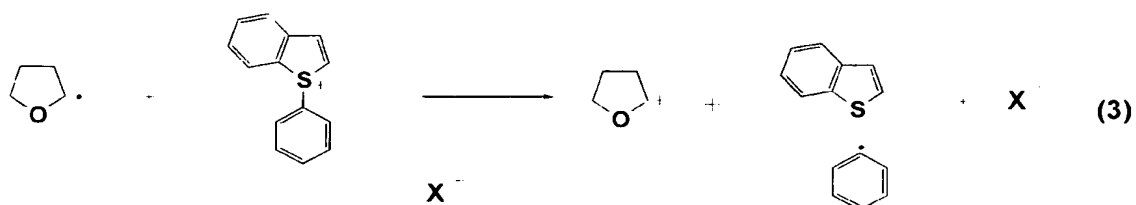
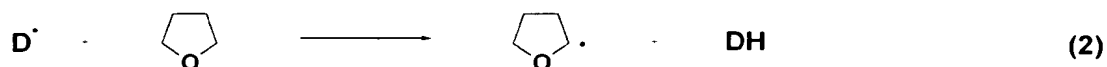
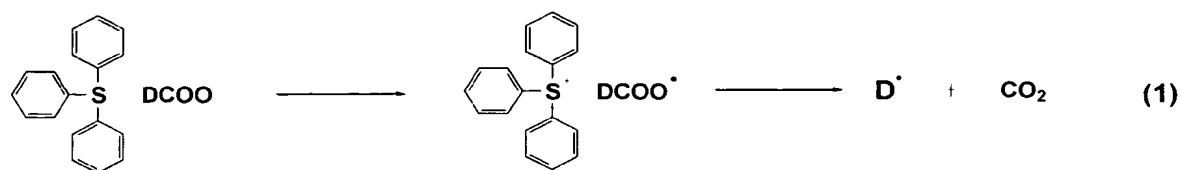
本発明では、(A) の化合物をイニシエーター、(B) の化合物をメディエーター、(C) の化合物を酸発生剤とそれぞれ名称する。本発明では、イニシエーターを添加することで酸増殖の効率を飛躍的に高め、フェノール系樹脂で酸の増殖が抑制されるという上記問題を克服した。特に、適切な (B) メディエーターを選択することと、(A) イニシエーターを添加することが重要であった。これにより、本発明ではポジ型のみならず、ネガ型に適応可能となった。特にネガ型ではフェノール系樹脂が多いため、本発明は非常に有効である。

【 0 0 2 7 】

本発明の機構は以下の様に推定される。

【 0 0 2 8 】

【化 7】



【0029】

上記式では、放射線として電子線を用いたものを例示した。(B)として、上記では環状エーテルを使用したか、ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基を分子内に有するフェノール性架橋剤を使用すれば、ネガ型として特に有効である。

【0030】

本発明の(B)の化合物の役割について以下に推定する。なお、以下において本発明の(A)～(C)の化合物を単に(A)～(C)と呼称する場合がある。

(B)は、(A)から発生したラジカル等の活性種を(C)(酸発生剤)に運搬する役割を果たしていると考えられる。(B)が無い場合、(A)から発生した活性種は寿命が短いために、(C)に届く前に失活してしまうと考えられる。このように、本発明は、(B)のラジカルがある程度安定化されており、且つ(C)に電子移動するのに十分な不安定性を有している性質を利用したものと推定している。

【0031】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

1. 化合物 (A)

活性光線または放射線の照射により、(B) と反応及び/又は電子移動する活性種を発生する化合物 (A) は、活性光線または放射線の照射により活性なラジカルを発生する化合物が好ましい。

好ましい具体例の一つとして、カルボキシレートを内包する化合物、特には下記式 (I) で表される構造を含有する化合物が挙げられる。



【0032】

式 (I) 中、Raは、水素原子、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基、 $-\text{COO}^-$ 、または $-\text{SO}_3^-$ を表す。Raは、途中に硫黄原子、酸素原子、窒素原子、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ を介しても良い。Rbは、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ を表す。

アリール基としては、炭素数6～16のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

アリール基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1～5の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数1～3の直鎖または分岐鎖フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1～5のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等が挙げられる。

直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

直鎖、分岐鎖アルキル基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキルオキシ基、チオール基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、ビニル基、アミド基、フェニル

基、(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1～5の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数1～3の直鎖または分岐鎖フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1～5のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$)置換フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

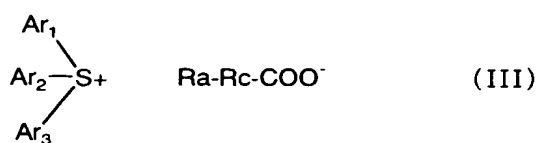
環状アルキル基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、チオール基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【0033】

本発明において、化合物(A)は好ましくは下記式(III)で表される。

【0034】

【化8】



【0035】

式(III)において、Raは、水素原子、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、又は水酸基を表す。Raは、途中に硫黄原子、酸素原子、窒素原子、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ を介しても良い。置換基、アリール基、アルキル基は式(I)と同様である。

Rcは、 CH_2 、 CHRa 、 $\text{C}(\text{Ra})_2$ を表す。

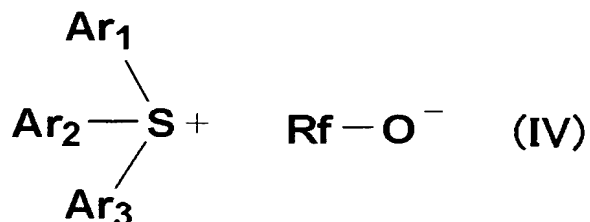
Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、フェニルチオ基、フェニルオキシ基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子等が挙げられる。また、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 のうちの2つは、単結合、または置換基を介して結合してもよい。

【0036】

(A) の化合物は、下記式 (IV) で表される化合物も好ましい。

【0037】

【化9】



【0038】

式 (IV) において、Rf は、水素原子、置換又は無置換の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基を表す。Ar₁、Ar₂、Ar₃ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0039】

Rf の直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐鎖、あるいは環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

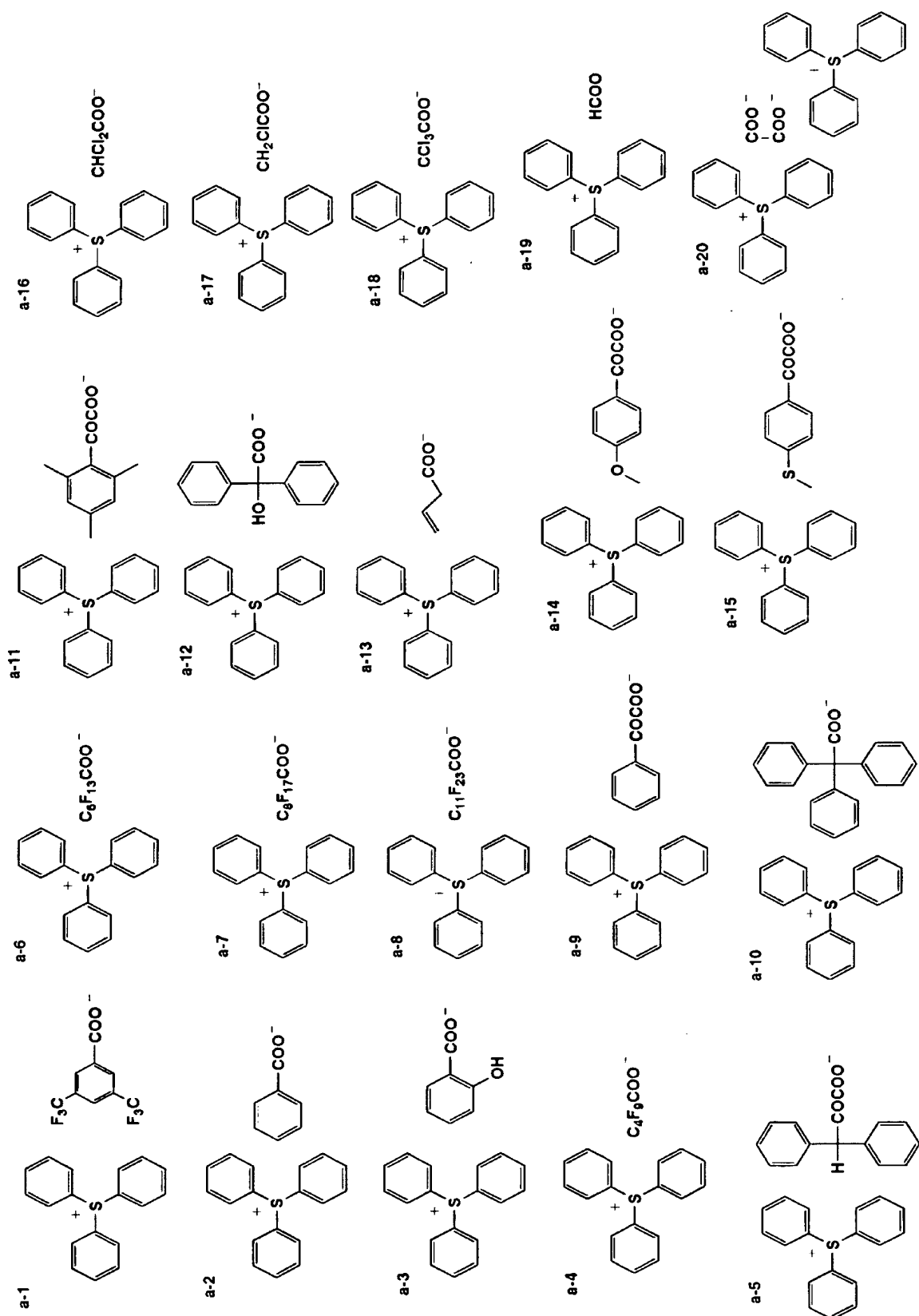
Ar₁、Ar₂、Ar₃ は、一般式 (III) の Ar₁、Ar₂、Ar₃ と同様のものである。

【0040】

以下に化合物 (A) の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

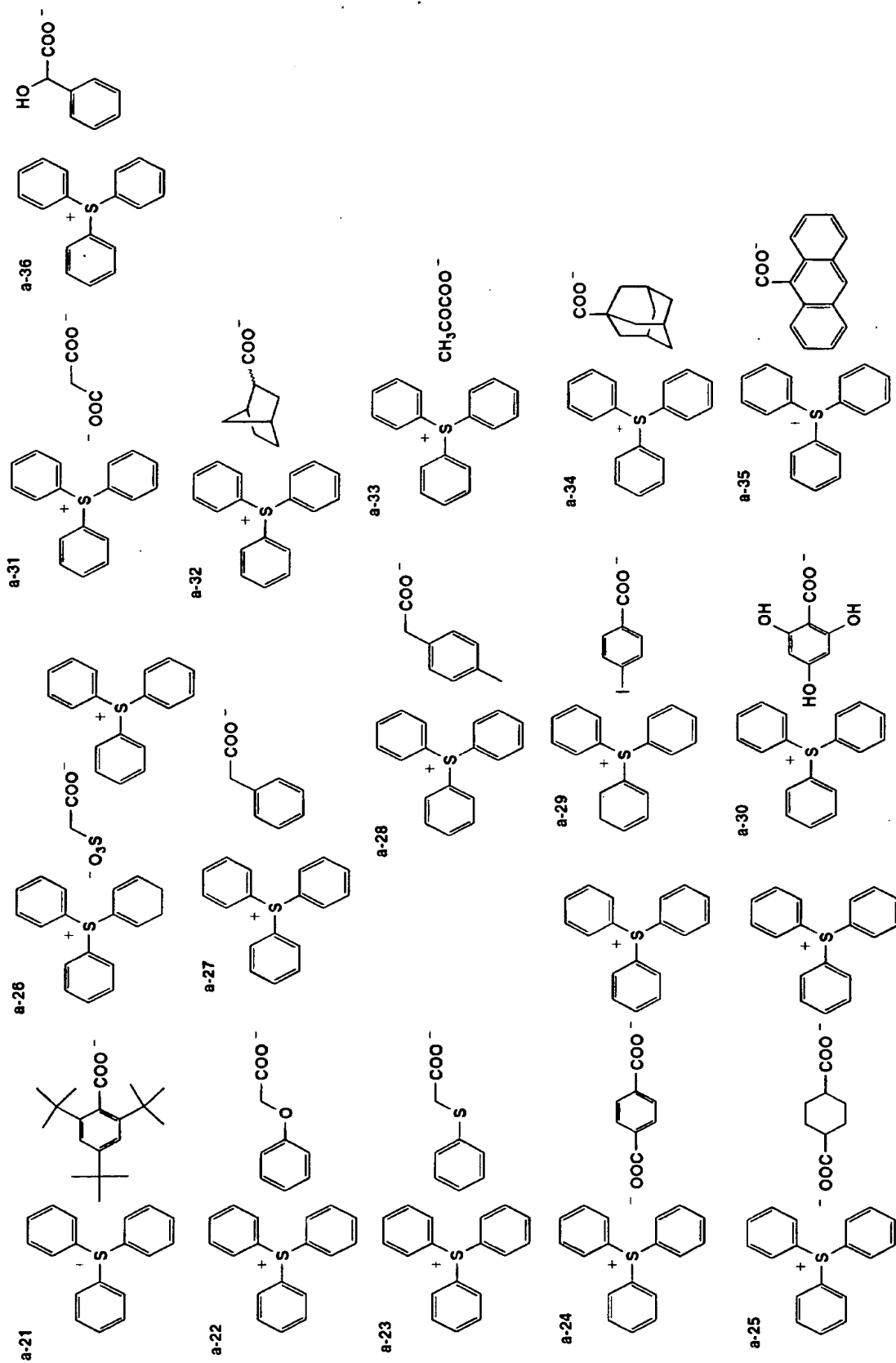
【0041】

【化10】



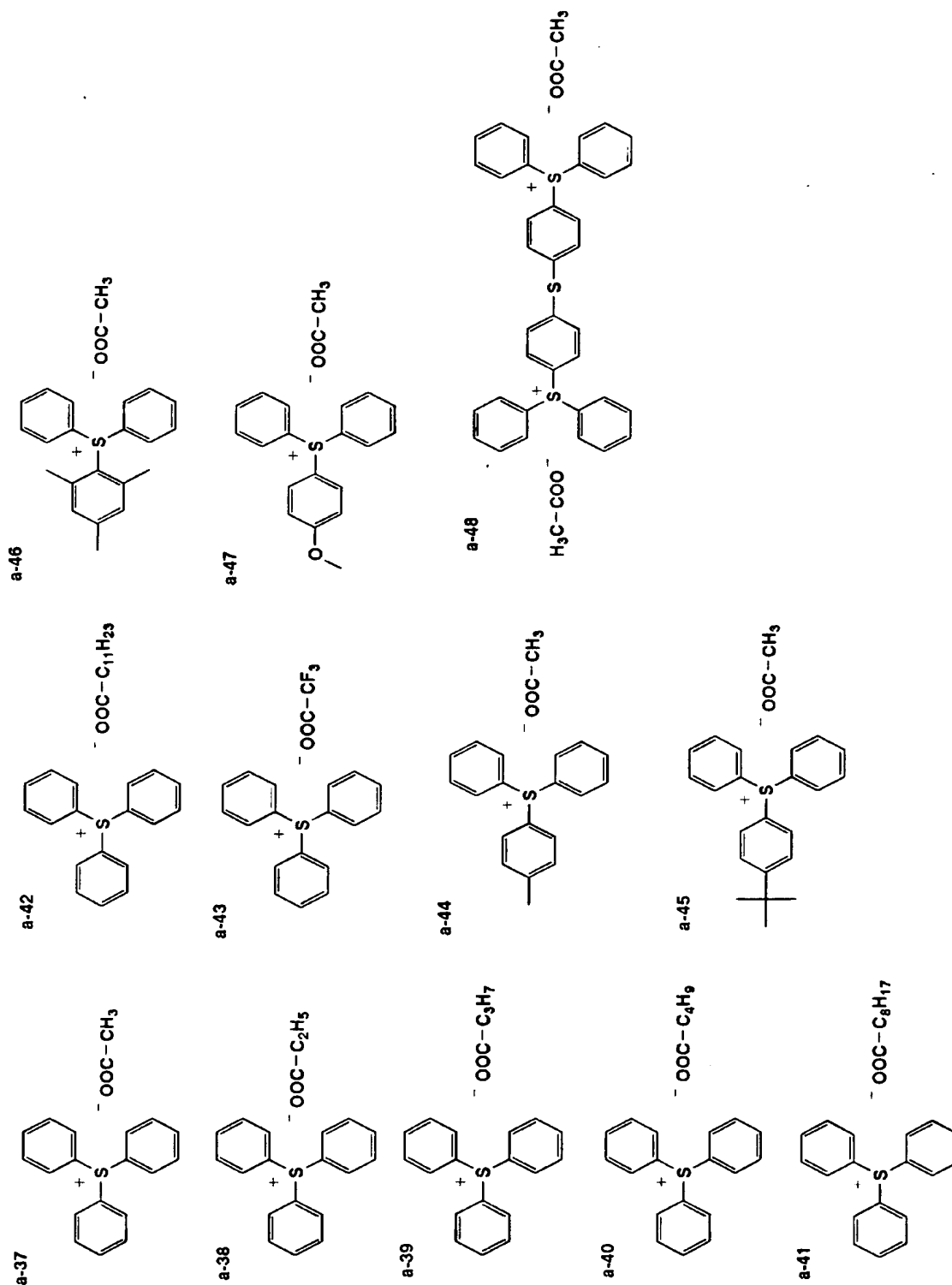
【 0 0 4 2 】

【 化 1 1 】



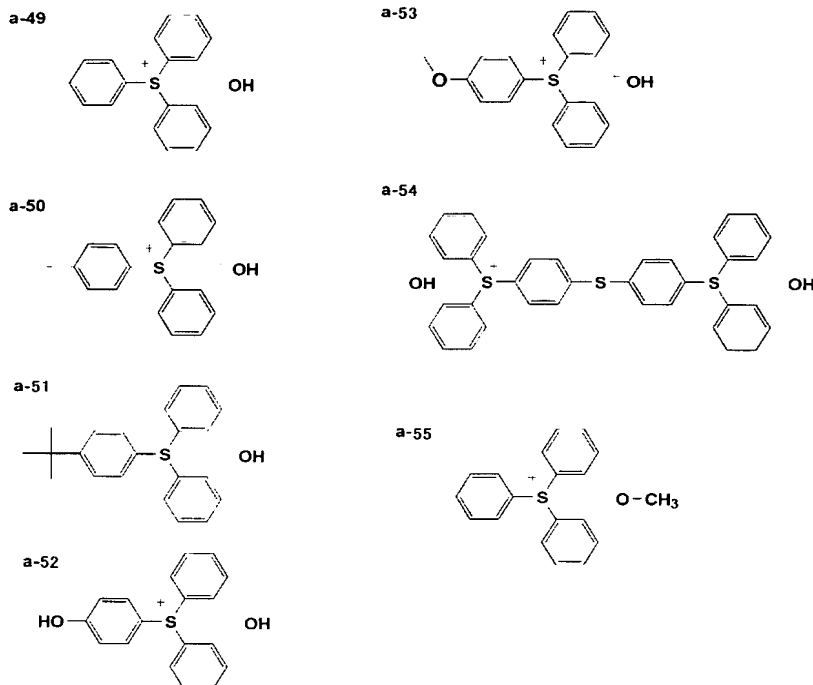
【0043】

【化12】



【0044】

【化 13】



【0045】

2. 化合物 (B)

本発明の化合物 (B) は、(A) から発生した活性種と、反応及び/又は電子移動し、(A) から発生した活性種と異なる活性種を発生する化合物である。この反応とは、基本的には酸化還元反応を表す。以下に例を挙げる。

(A) から発生した活性種がラジカルである場合、上記ラジカルは、(B) の化合物から水素原子を引き抜き、新たに (B) の化合物中にラジカルを発生させる。この時、(A) の化合物は中性化合物へと変化する。上記反応とはこれに限定されるものではなく、水素原子が、他の有機基に置き換わってもよい。

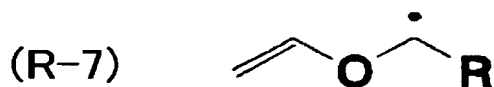
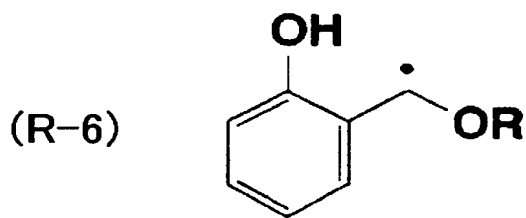
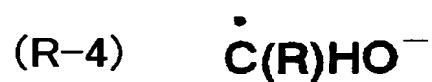
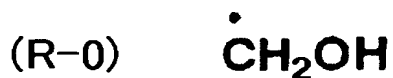
また、(A) から発生したラジカルが還元性である場合、1 電子を放出し、(B) の化合物に電子を受け渡すことが可能である。これが電子移動の一例である。1 電子還元された後、(B) の化合物は分解し、新たにラジカル等、活性種を発生することが好ましい。この場合、(B) の化合物の還元反応となるが、この逆の、(B) の化合物の酸化反応も有り得る。

【0046】

「(A) から発生した活性種と異なる活性種を発生する化合物」とは、具体的には (C) と反応及び／又は電子移動する活性種を発生する化合物であり、還元性ラジカルを発生する化合物が好適に使用される。還元性ラジカルは、部分構造として以下の例があげられる。

【0047】

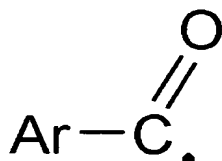
【化14】



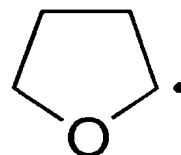
【0048】

【化15】

(R-8)



(R-9)



【0049】

上記例中、Rはアルキル基を表し、Rが2つある場合はそれらが連結し、環を形成してもよい。Arは、アリール基を表す。

【0050】

上記例中、(R-0)、(R-1)、(R-3)、(R-6)、(R-7)、(R-9)について、還元性ラジカルのE_paを示すと、次の通りである。

(R-0) : -0.98 V、(R-1) : -1.20 V、(R-3) : -1.30 V、(R-6) : -1.10 V、(R-7) : -0.80 V、(R-9) : -1.05 V。

【0051】

(B)の具体例としては、2級アルコール化合物、脂環式2級アルコール化合物、環状エーテル化合物、ビニルエーテル化合物、ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基を分子内に有するフェノール誘導体が好ましく使用される。

【0052】

更に好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。

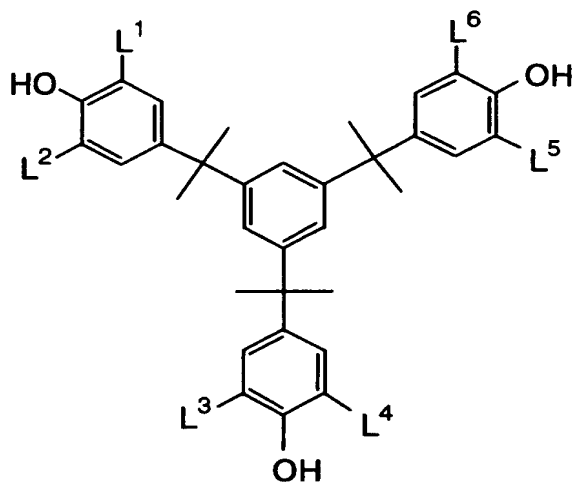
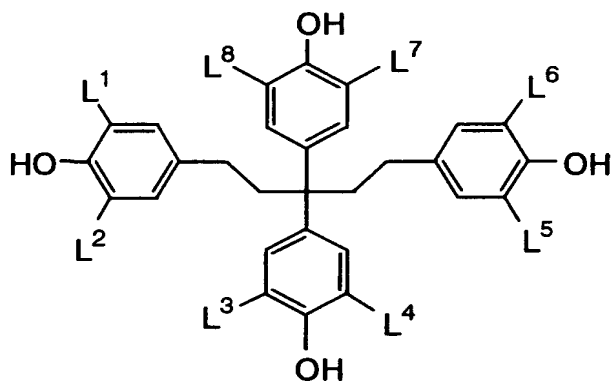
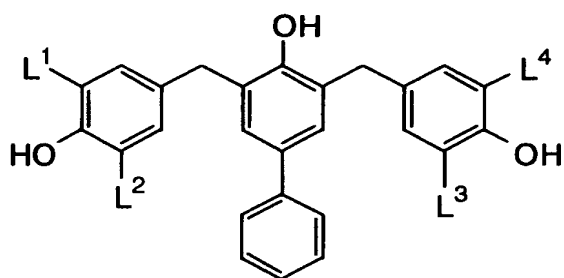
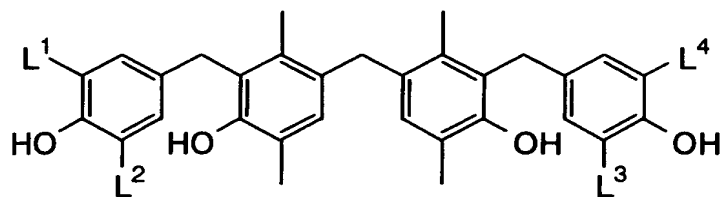
ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが

好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

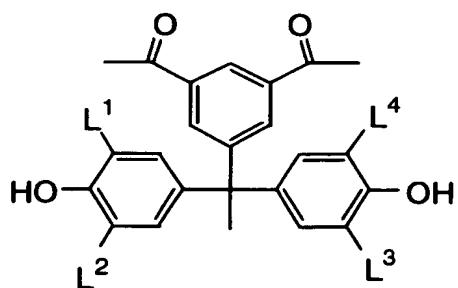
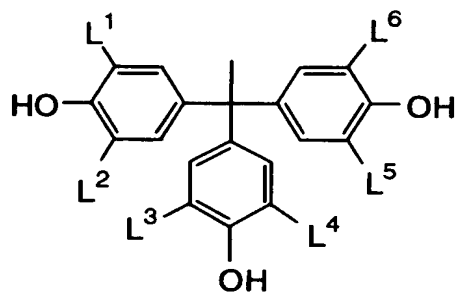
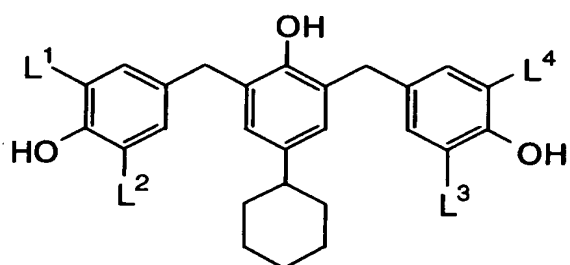
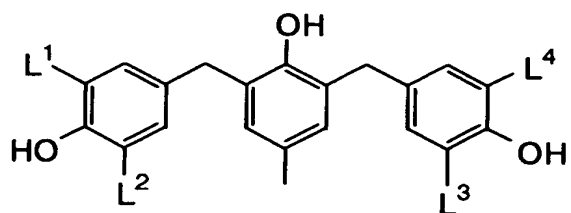
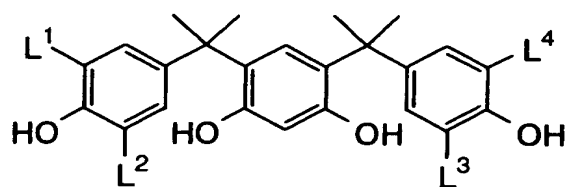
【 0 0 5 3 】

【化 16】



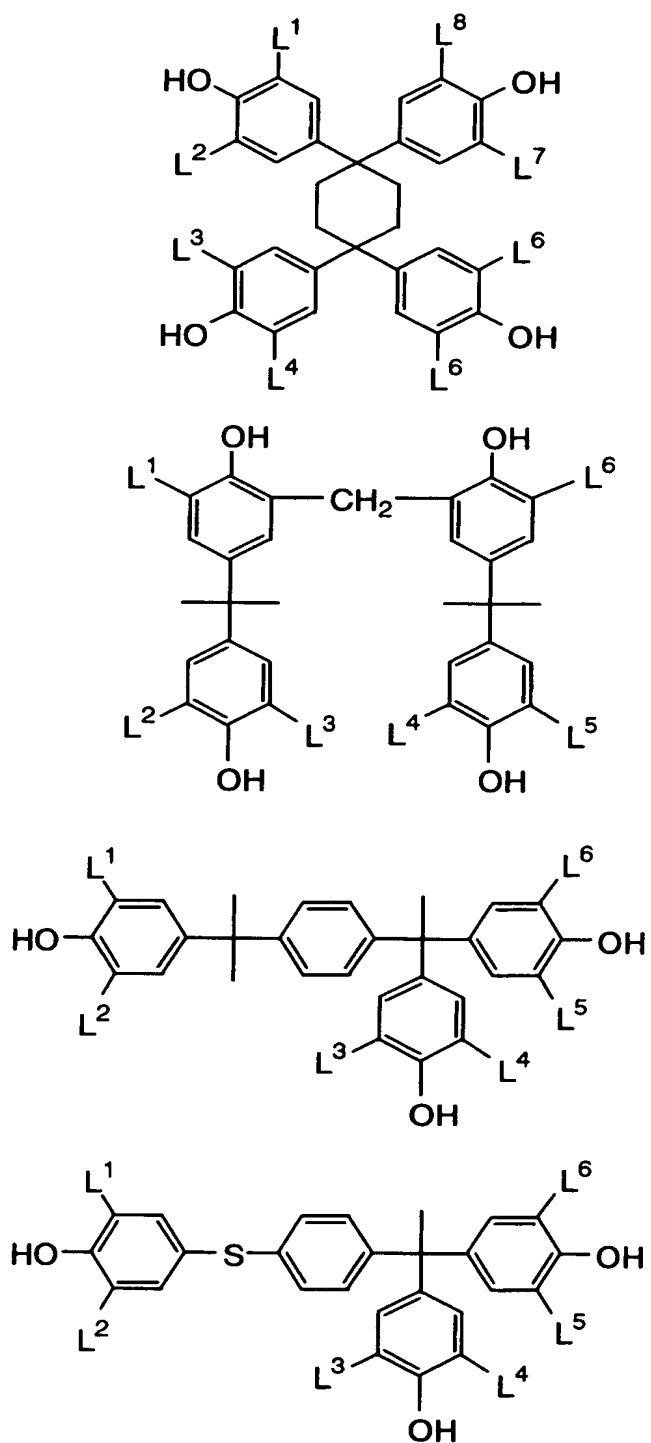
【0054】

【化 17】



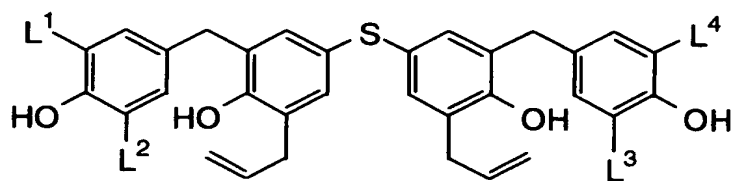
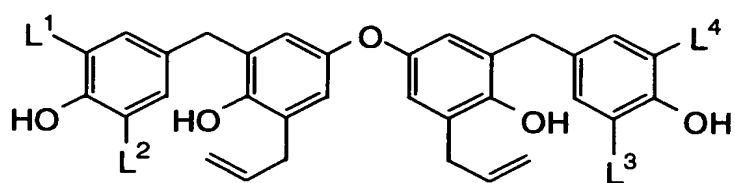
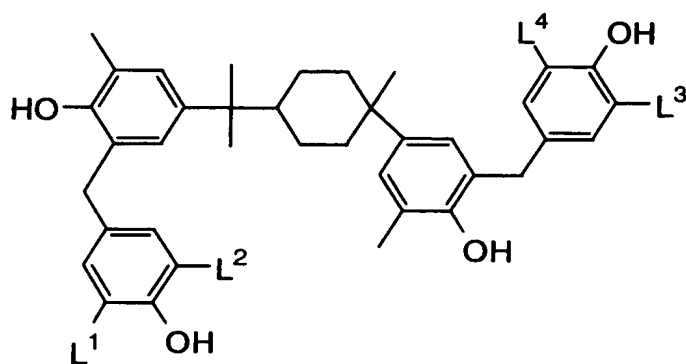
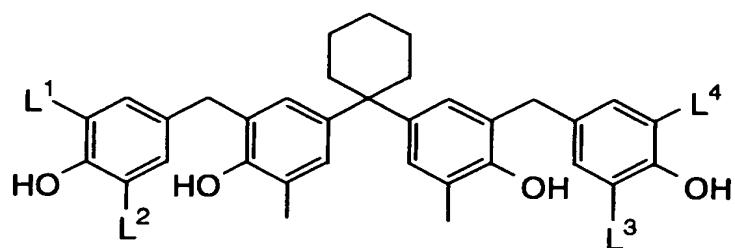
【0055】

【化 18】



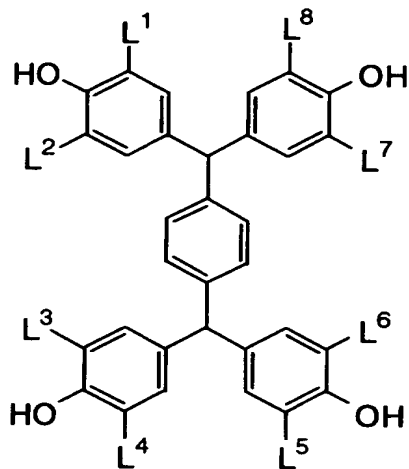
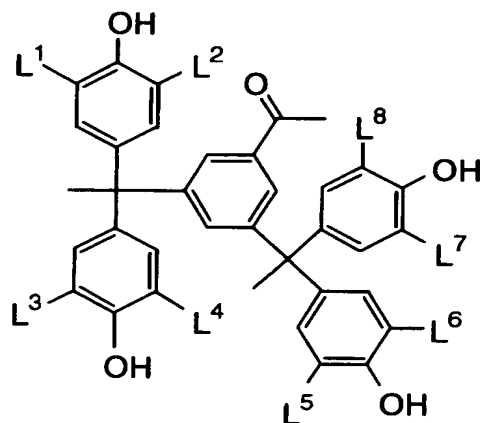
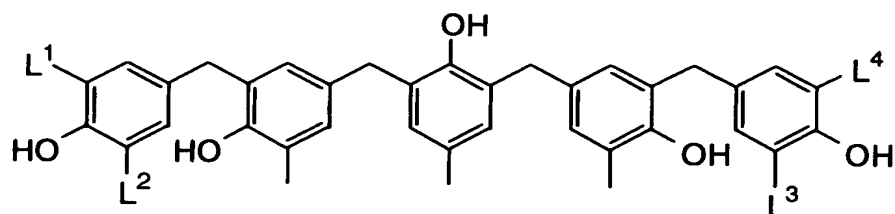
【0056】

【化 19】



【0057】

【化 20】



【0058】

(式中、 $L^1 \sim L^8$ は、同じでも異なってもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができ

る。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0059】

アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP 632003 A1等に記載されている方法にて合成することができる。

このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。

ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0060】

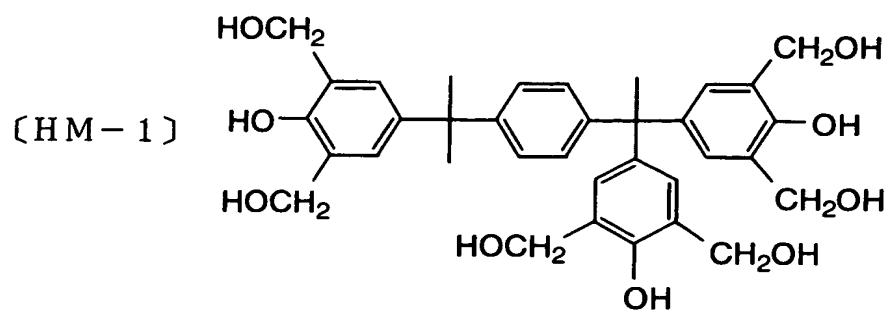
化合物(B)は、全レジスト組成物固形分中、3~65重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、65重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0061】

本発明において、化合物(B)として最も好ましい例は、下記いずれかの構造を持つフェノール誘導体である。

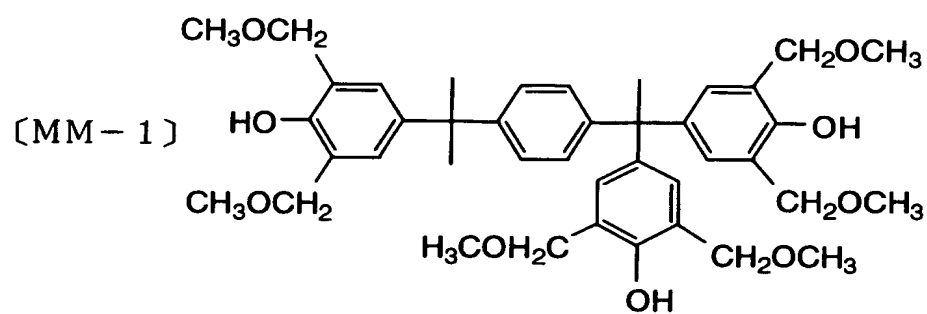
【0062】

【化 2 1】



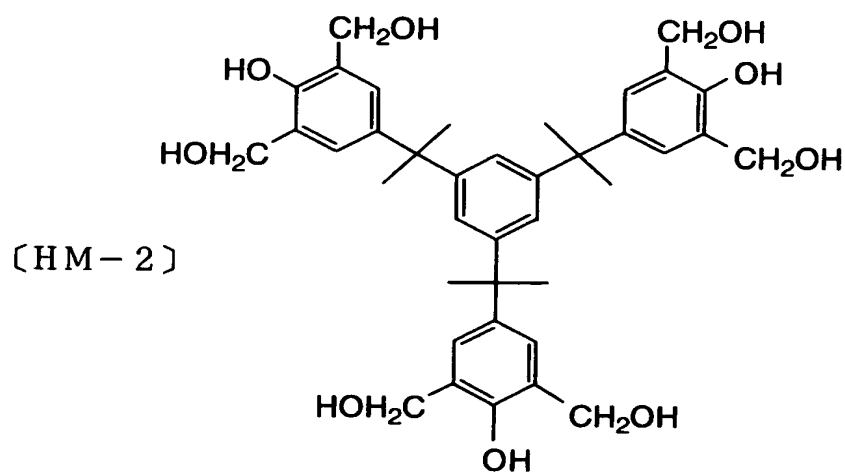
【0063】

【化 2 2】



【0064】

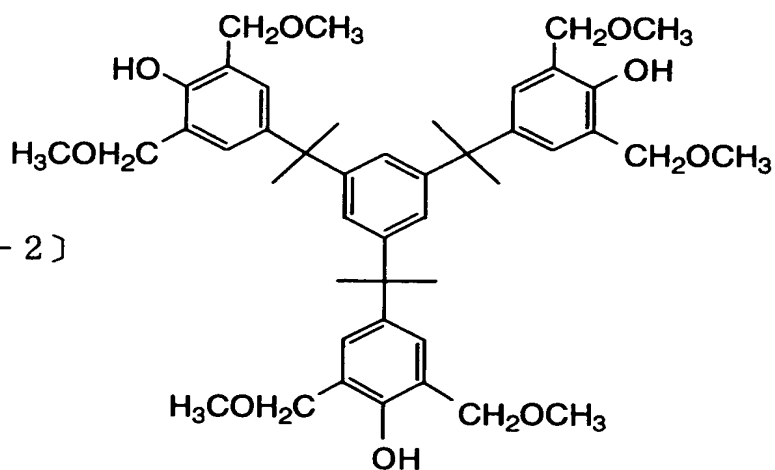
【化 2 3】



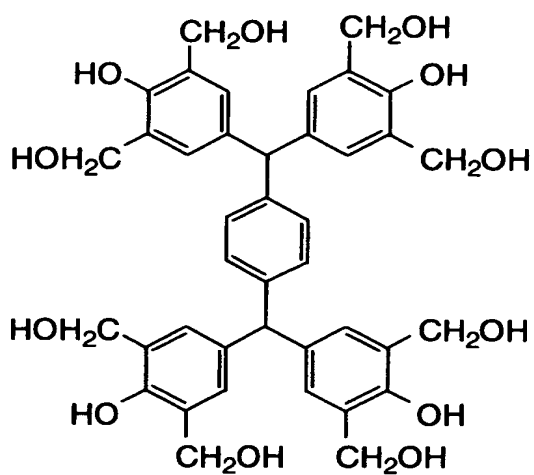
【0065】

【化 2 4】

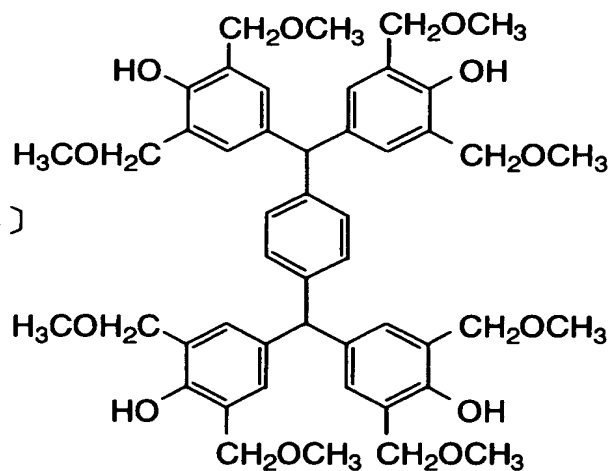
〔MM-2〕



〔HM-3〕

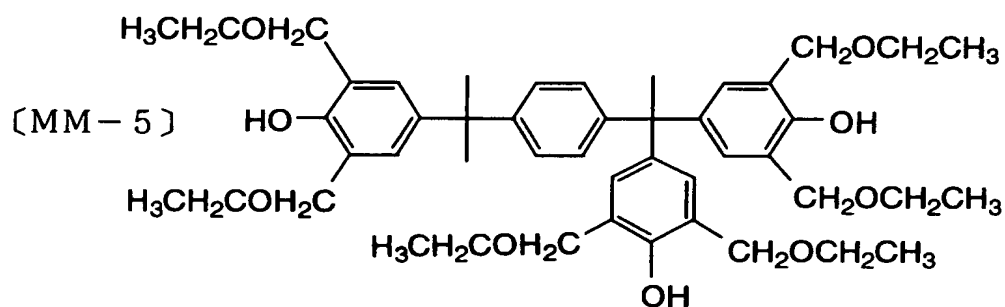
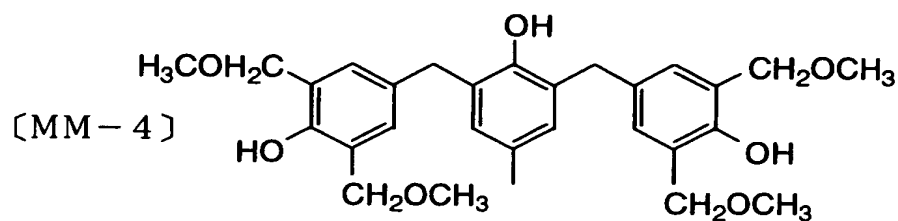
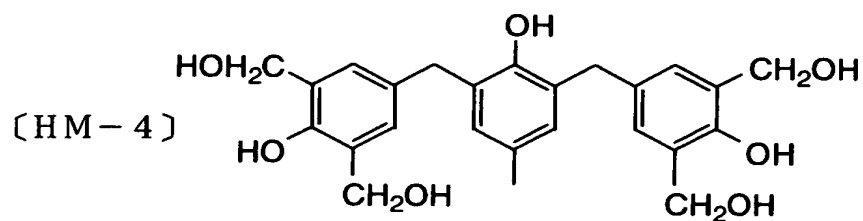


〔MM-3〕



【0066】

【化 25】

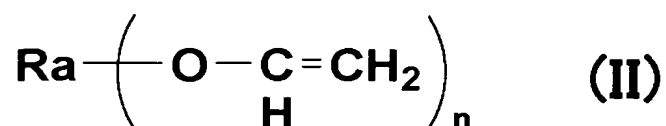


【0067】

また、上記のフェノール誘導体以外に、下記式（II）で表される構造を含有する化合物も（B）として好適に使用できる。

【0068】

【化 2 6】



【0 0 6 9】

式 (I I) において、

Raは、置換または無置換のアリール基もしくは置換または無置換の直鎖、分岐鎖または脂環炭化水素基或いはそれらの組み合わせを表し、途中にカルボニル基、酸素原子、硫黄原子を介していてもよい。

nは、1～10の整数を表す。

【0 0 7 0】

アリール基としては、炭素数6～16のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

アリール基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、炭素数1～5の直鎖、分岐鎖アルキル基、炭素数1～3の直鎖、分岐鎖フッ素置換アルキル基、水酸基、チオール基、炭素数1～5のアルキルオキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

直鎖、分岐鎖、あるいは脂環炭化水素基としては、炭素数1～8の直鎖、分岐鎖、あるいは脂環炭化水素基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

直鎖、分岐鎖炭化水素基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、炭素数1～5のアルキルオキシ基、チオール基、シアノ

基、ニトロ基、ビニル基、ビニルエーテル基、アミド基、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

脂環炭化水素基上の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、水酸基、チオール基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

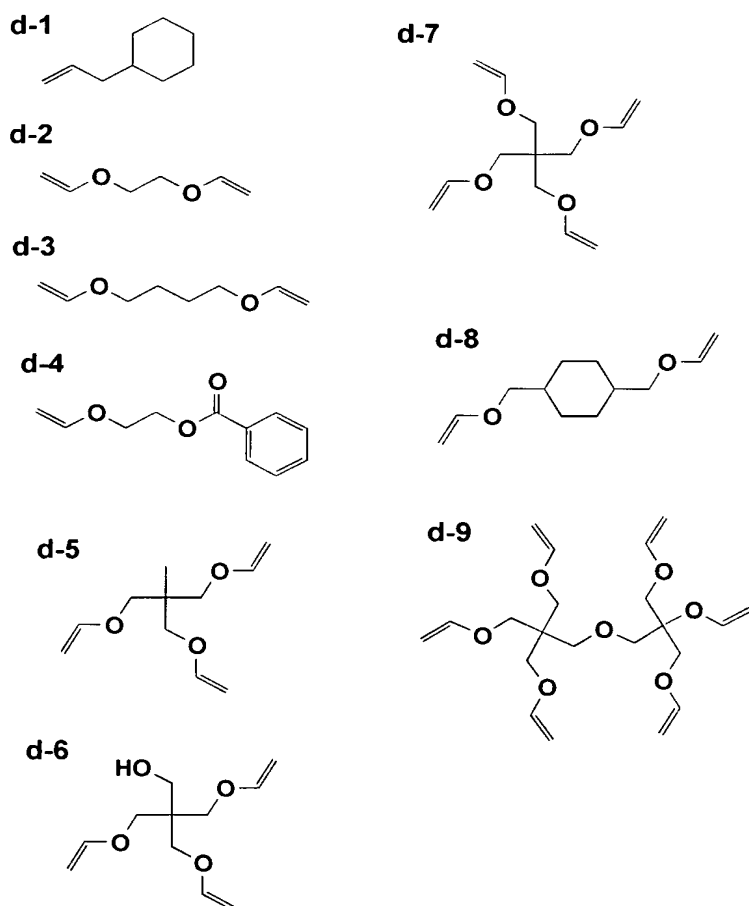
このような化合物 (B) は、特にポジ型レジスト組成物に好ましく含まれる。

【0071】

以下に式 (I I) で表される化合物 (B) の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0072】

【化27】



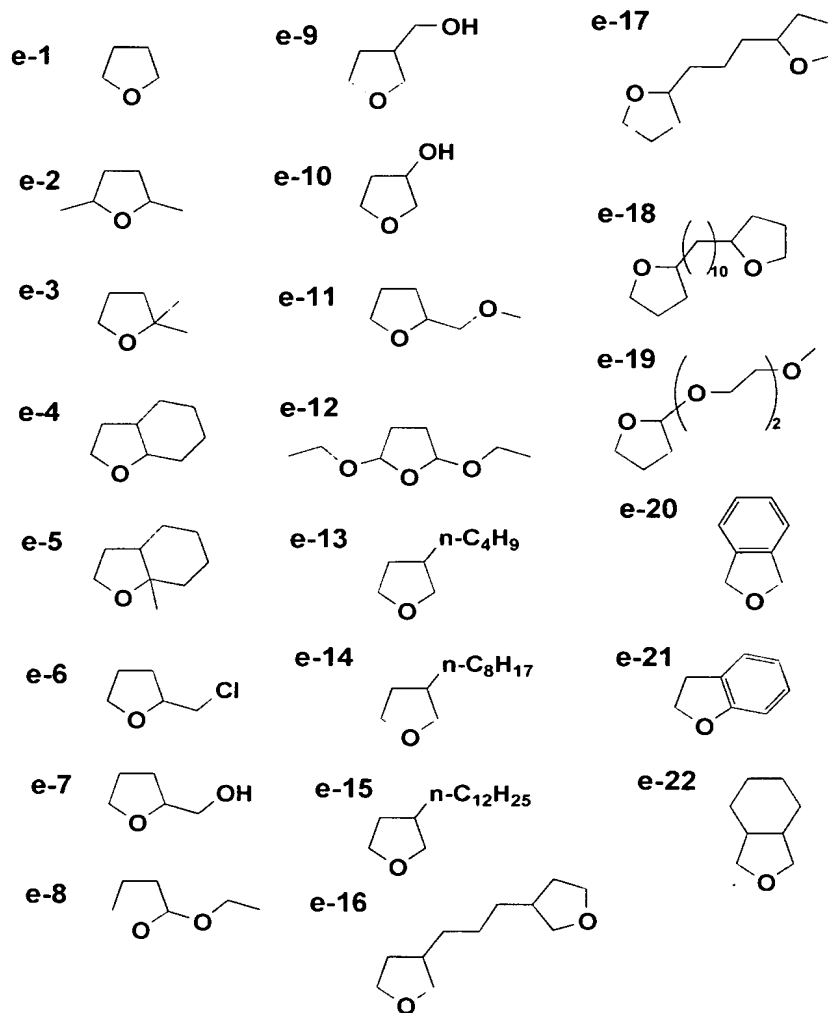
【0073】

(B) の化合物は、環状エーテル化合物も好ましい。

環状エーテル化合物は、室温、大気圧で沸点が100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましい。

【0074】

以下、環状エーテル化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

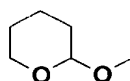
【0075】**【化28】****【0076】**

【化 29】

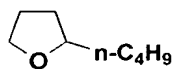
e-24



e-31



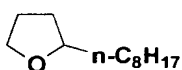
e-25



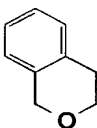
e-32



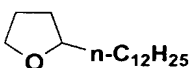
e-26



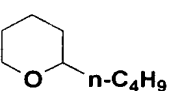
e-33



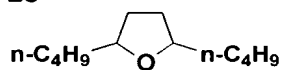
e-27



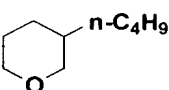
e-34



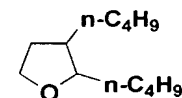
e-28



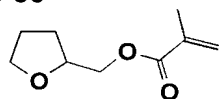
e-35



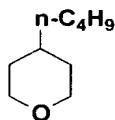
e-29



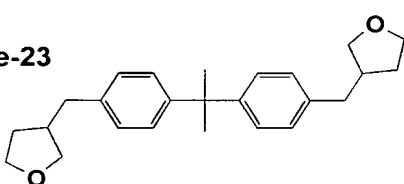
e-30



e-36



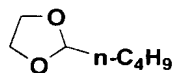
e-23



e-37



e-38



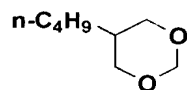
【0077】

【化 30】

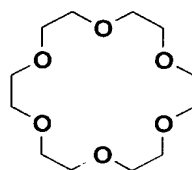
e-39



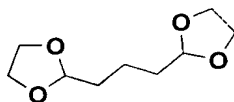
e-46



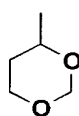
e-51



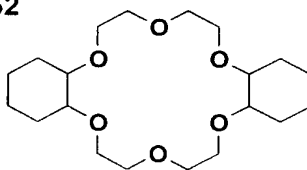
e-40



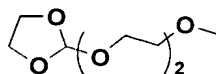
e-47



e-52



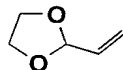
e-41



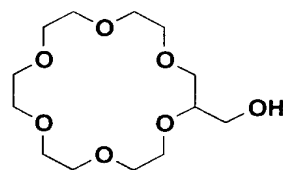
e-48



e-42



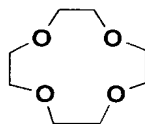
e-53



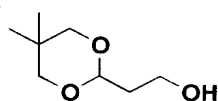
e-43



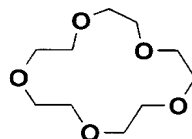
e-49



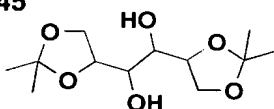
e-44



e-50



e-45



【0078】

3. 化合物 (C)

本発明の化合物 (C) は、(B) から発生した活性種から電子移動し、酸を発生する化合物である。また、本発明では、(B) から発生した活性種の E_{pa} (酸化電位の1/2波) と、(C) の E_{pc} (還元電位の1/2波) とが、 $E_{pc} - E_{pa} > 0$ の関係を満たすことを要件とする。特に、(C) の E_{pc} が $-1.15V$ より正側であることが好ましい。

【0079】

酸化電位を決定する際に、まず、電位をプラス側に大きくなるように掃け引きを開始する (例: $\pm 0V \rightarrow +2.0V$)。そして、酸化が起きた時点で、酸化波

が計測される。通常、酸化及び還元電位測定の結果は、横軸が電位、縦軸が電極間に流れた電流量としてプロットされる。つまり酸化波とは、電流が流れない状態を示すベースラインの上側に振れる、ピーク（頂点）を持った波形を意味する。この波形を、酸化電位の1/2波と表現し、波形のピーク（頂点）の電位を E_{pa} と表現する。

同様に、還元電位に関しても、電位をマイナス側に大きくなるように掃け引きを開始した場合（例： $\pm 0\text{ V} \rightarrow -2.0\text{ V}$ ）、還元が起きた時点で、還元波が計測される。そして、電流が流れない状態を示すベースラインの下側に振れる、ピーク（頂点）を持った波形を、還元電位の1/2波と表現し、波形のピーク（頂点）の電位を E_{pc} と表現する。

【0080】

ドナー（以下、Dと略記）とアクセプター（以下、Aと略記）間で電子移動を起こすためには、以下に示すRehm-Wellerの式で $\Delta G_{el} < 0$ を満たす必要がある。

$$\Delta G_{el}(\text{kcal/mol}^{-1}) = 23.06[E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)] - w_p$$

ΔG_{el} : 電子移動反応の自由エネルギー変化

$E^0(D^+/D)$: ドナーが1電子酸化される際の酸化電位

$E^0(A/A^-)$: アクセプターが1電子還元される際の還元電位

w_p : 二つのイオン間の静電的な相互作用による引力の仕事量

w_p は二つのイオン間の静電的な相互作用による引力の仕事量を表すが、 ΔG_{el} への寄与は小さい。そのため、 $\Delta G_{el} < 0$ は $[E^0(D^+/D) - E^0(A/A^-)] < 0$ へ近似化してもよい。ここで、 $E^0(D^+/D)$ はドナーが1電子酸化される際の酸化電位を表し、 E_{pa} に相当する。また、 $E^0(A/A^-)$ はアクセプターが1電子還元される際の還元電位を表し、 E_{pc} に相当する。つまり、ドナーとアクセプター間で電子移動を起こすためには $E_{pa} - E_{pc} < 0$ ($E_{pc} - E_{pa} > 0$ と同義)を満たす必要がある。なお、上記式の更なる詳細は、George J. Kavarnos, 「光電子移動」1.6章に記載されている。

本発明では、上記式を満たすことにより、(B) 化合物から発生した活性種、主にはラジカル含有化合物がドナーとして働き、アクセプターである (C) 化合物に電子移動することが可能になることを利用する酸増殖を特徴としたものである。

【0081】

本発明で用いられる化合物 (C) は、 E_{pc} (還元電位の1/2波) が $-1.15V$ (E/V vs $Ag/AgCl$ アセトニトリル中) より正側であることが好ましい。ここで、 $-1.15V$ は還元性の高い、(B) から発生したラジカル種の酸化電位の目安である。 $-1.15V$ より負の酸化電位を持つラジカル含有化合物として、具体的には上記 (R-2) ~ (R-7) が挙げられる。これらの化合物は、還元性が高いと考えられる。一方、 $-1.15V$ より正の酸化電位を持つラジカル含有化合物としては、(R-0) が挙げられる。(B) から発生したラジカル種の酸化電位が $-1.15V$ より正である場合、相当するラジカル種が安定しているため、アクセプターへの電子移動を起こすことが困難になることが容易に予想できる。

本発明において、(C) 成分の、(B) の化合物から発生した活性種から電子移動し、酸を発生する化合物としては、スルホニウム塩が好ましく用いられる。

【0082】

本発明における E_{pc} 及び E_{pa} は、以下の方法で測定した値とする。

任意関数発生器、ポテンショ・スタット、測定容器を連結した測定器を使用し、測定容器中には、支持電解質として、 $0.1M$ $n-Bu_4N \cdot ClO_4$ (半井製ポーラロ用) を、測定溶媒としてアセトニトリル (関東化学製) に溶かし使用した。電極は、作用電極として Pt 電極、参照電極として $Ag/AgCl$ (飽和 KCl) を使用した。参照電極と測定容器をつなぐ塩橋としては、支持塩 $1M$ KNO_3 を含有した寒天を充填し使用した。上記の条件で、 $1 \times 10^{-4}M$ になるように試料を測定容器中で溶かし、 $25^\circ C$ の条件で、 $50 mV/cm^2$ から $1 V/cm^2$ の掃引速度で測定した。また、補足として、(B) の化合物の E_{pa} に関する実験方法及び値は、Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 458 (1971) により測定することができ、更なる補足資料としては、J. Chem. Phys., 44, 2297 (1966), Radiat. Phys. Chem., 15, 603 (1980) 等を参照できる。

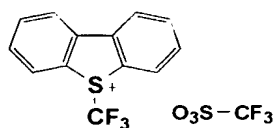
上記条件で測定した場合、参照化合物であるフェロセン($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$)は、 $E_{\text{pa}}=+0.52\text{V}$, $E_{\text{pc}}=+0.30\text{V}$ を示した。

【0083】

本発明において、化合物 (C) の好ましい例としては、下記式 (3)、(4) の構造を有する酸発生剤が例示される。

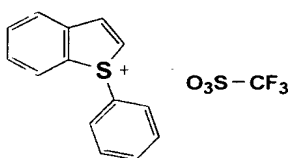
【0084】

【化31】



(3)

$E_{\text{pc}}=-0.65\text{V}$



(4)

$E_{\text{pc}}=-1.01\text{V}$

【0085】

E_{pc} が正側とは、 $E_{\text{pc}}-E_{\text{pa}} > 0$ を意味する。例えば、一般式 (3) では、 $-0.65 - (-1.15) > 0$ となり、上記条件を満たす。

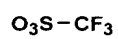
【0086】

以下に化合物 (C) の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

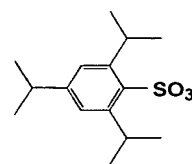
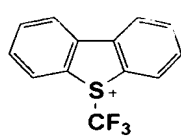
【0087】

【化 3 2】

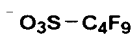
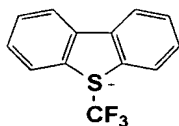
c-1



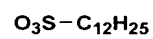
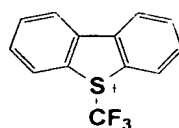
c-6



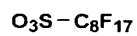
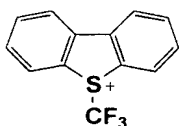
c-2



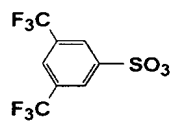
c-7



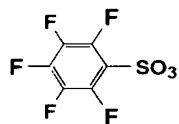
c-3



c-4

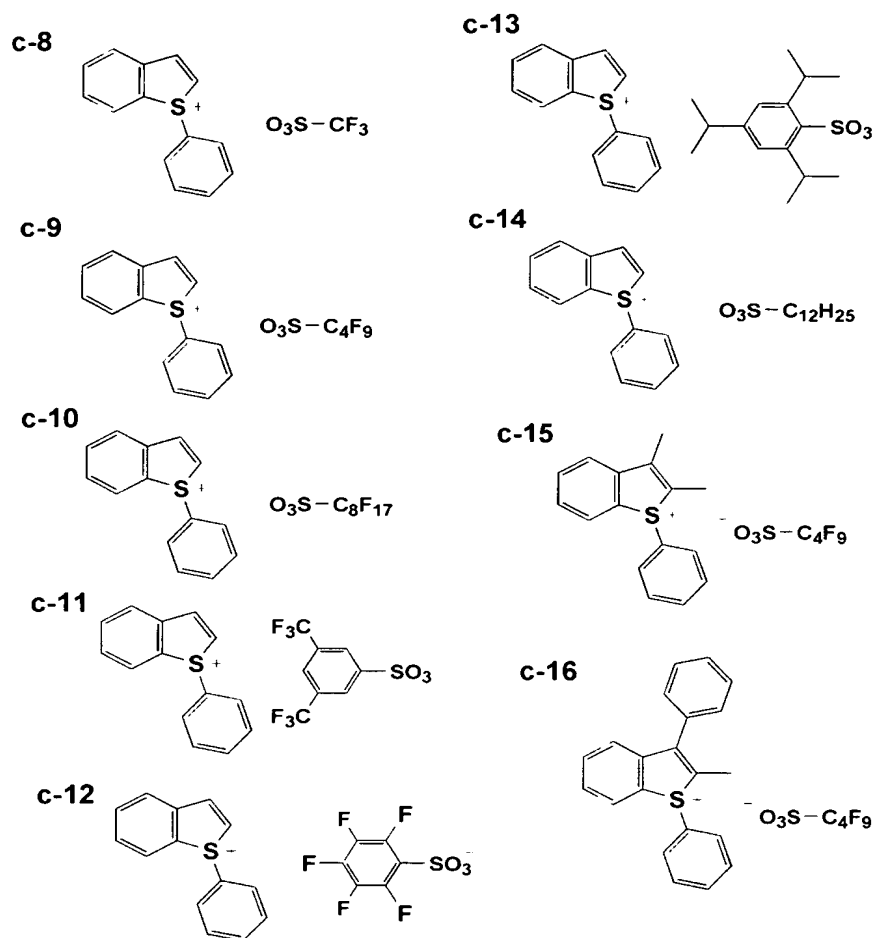


c-5



【 0 0 8 8 】

【化 3 3】



【0089】

(C) 成分以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分 (C) 以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を更に併用してもよい。

本発明の (C) 成分と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比 (成分 (C) / その他の酸発生剤) で、通常 100 / 0 ~ 20 / 80、好ましくは 100 / 0 ~ 40 / 60、更に好ましくは 100 / 0 ~ 50 / 50 である。

そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0090】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第 3, 8 4 9, 1 3 7 号、独国特許第 3 9 1 4 4 0 7 号、特開昭 6 3 - 2 6 6 5 3 号、特開昭 5 5 - 1 6 4 8 2 4 号、特開昭 6 2 - 6 9 2 6 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 3 8 号、特開昭 6 3 - 1 6 3 4 5 2 号、特開昭 6 2 - 1 5 3 8 5 3 号、特開昭 6 3 - 1 4 6 0 2 9 号等に記載の化合物を用いることができる。

【 0 0 9 2 】

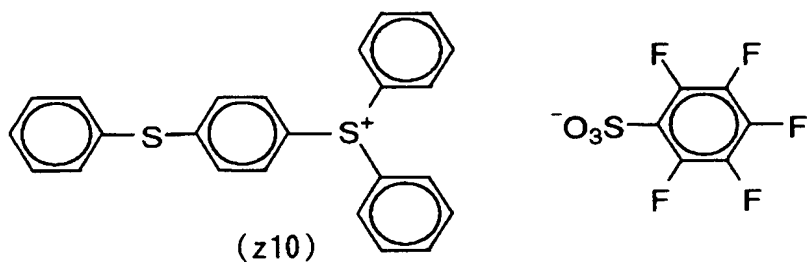
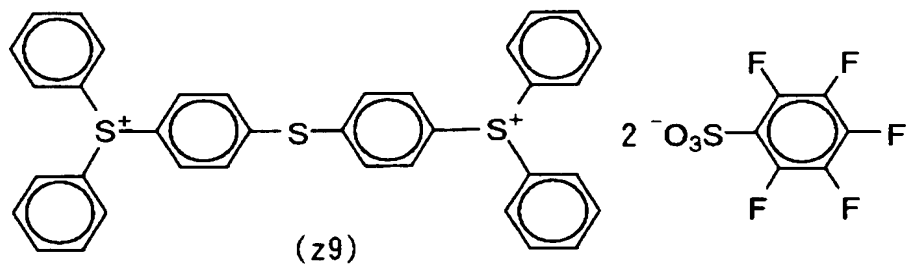
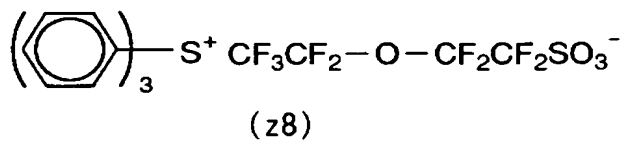
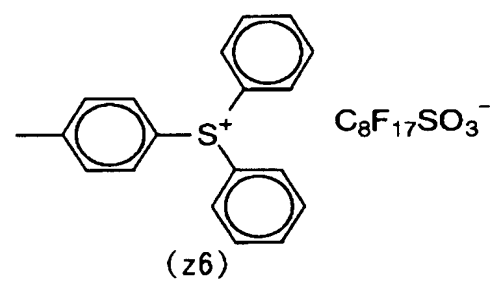
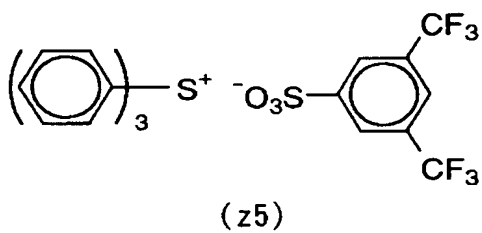
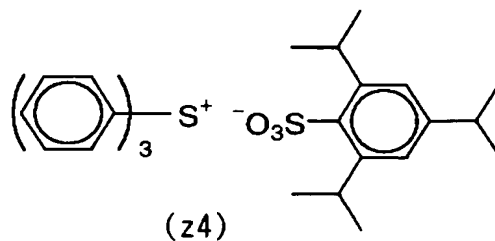
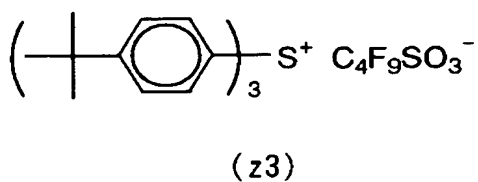
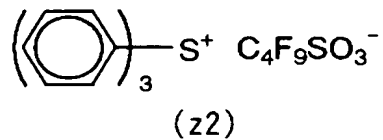
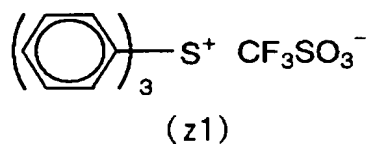
さらに米国特許第 3, 7 7 9, 7 7 8 号、欧州特許第 1 2 6, 7 1 2 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【 0 0 9 3 】

併用してもよい活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

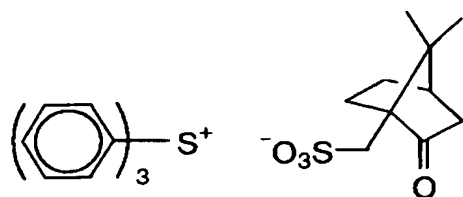
【 0 0 9 4 】

【化 3 4】

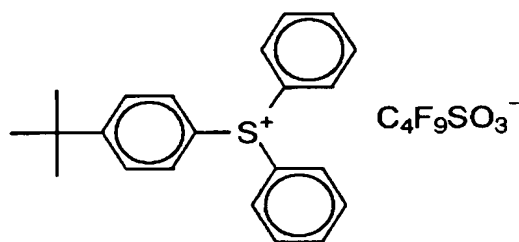


【0095】

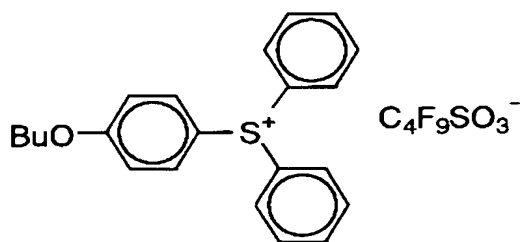
【化 3 5】



(z12)



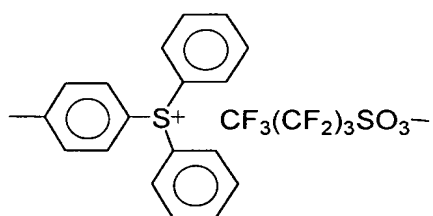
(z13)



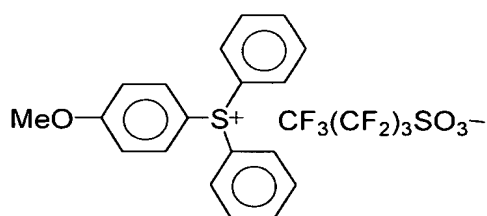
(z14)

【0096】

【化 3 6】



(z33)



(z34)

【0097】

上記において、z1、z10の E_{pc} はそれぞれ、-1.51V、-1.40Vである。

【0098】

4. バインダー樹脂

本発明のレジスト組成物は、バインダー樹脂の選択等により、ポジ型・ネガ型のどちらの形態もとりうる。

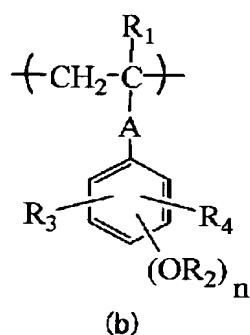
4-1. ネガ型レジスト組成物として用いる場合

本発明のレジスト組成物をネガ型として用いる場合のバインダー樹脂について説明する。

バインダー樹脂は、これまでネガ化学増幅型レジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーを広く使用することができる。好ましくは下記一般式 (b) で表される繰り返し構造単位を含有するフェノール樹脂を挙げることができる。

【0099】

【化37】



【0100】

一般式 (b) 中、 R_1 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

R_2 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基若しくはアシル基を表す。

R_3 、 R_4 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。尚、 R_3 及び R_4 が水素原子であるときは、 R_3 及び R_4 が式 (b) のベンゼン環上に置換基を構成しないことを意味

する。

Aは、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基又は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-R_5-$ 、 $-CO-O-R_6-$ 若しくは $-CO-N(R_7)-R_8-$ を表す。

【0101】

R_5 、 R_6 、 R_8 は、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基若しくはアリーレン基の単独又はこれらの基の少なくとも1つとエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造及びウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒になって形成した2価の基を表す。

R_7 は、水素原子又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

n は、1～3の整数を表す。また、複数の R_2 又は R_2 と R_3 若しくは R_4 が結合して環を形成しても良い。

【0102】

$R_1 \sim R_4$ 、 R_7 のアルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

$R_2 \sim R_4$ 、 R_7 のシクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

R_3 、 R_4 のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0103】

$R_2 \sim R_4$ 、 R_7 のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基

であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げる事ができる。

R₂~R₄、R₇のアラルキル基としては、例えば炭素数7~12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0104】

R₂のアシル基としては、例えば炭素数1~8個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0105】

A、R₅、R₆、R₈のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。

A、R₅、R₆、R₈のアルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2~6個のものが挙げられる。

【0106】

A、R₅、R₆、R₈のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。

A、R₅、R₆、R₈のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6~12個のものが挙げられる。

【0107】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルケニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を有していてもよい。

これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハ

ロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0108】

また、複数の R_2 、又は R_2 と R_3 もしくは R_4 が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0109】

本発明（A）の樹脂は、式（b）で表される繰り返し構造単位のみからなる樹脂であっても良いが、更に本発明のネガ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0110】

使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0111】

この中で、カルボキシスチレン、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。

本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【 0 1 1 2 】

以下に式（b）で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、
本発明がこれに限定されるものではない。

【 0 1 1 3 】

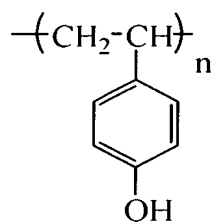
.

.

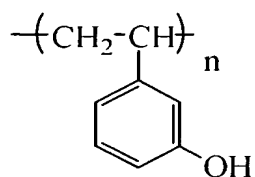
.

.

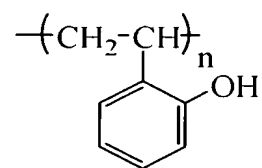
【化 3 8】



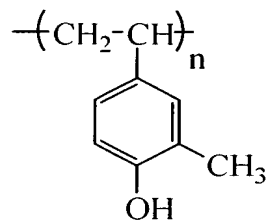
(1)



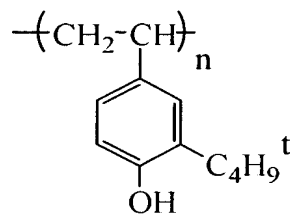
(2)



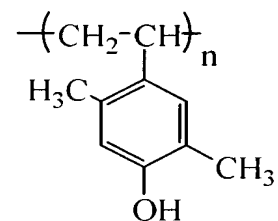
(3)



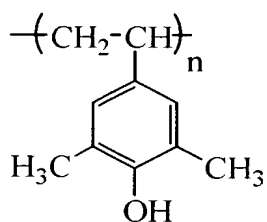
(4)



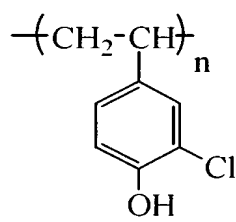
(5)



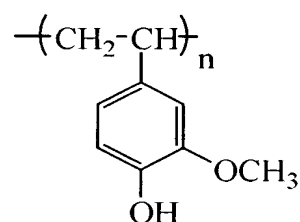
(6)



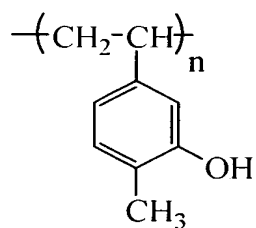
(7)



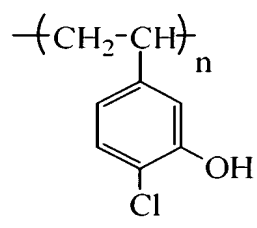
(8)



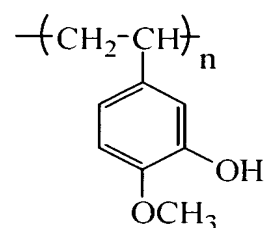
(9)



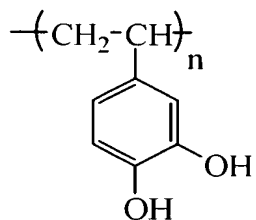
(10)



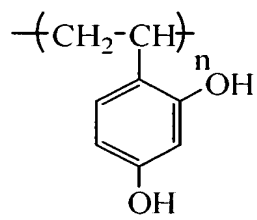
(11)



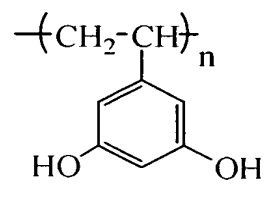
(12)



(13)



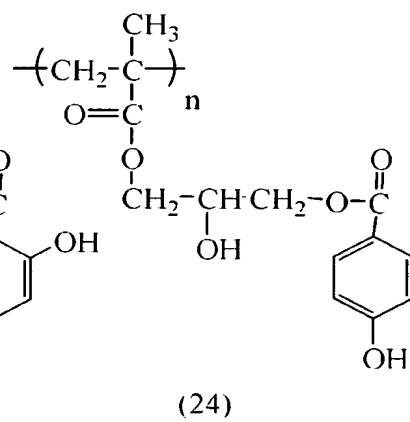
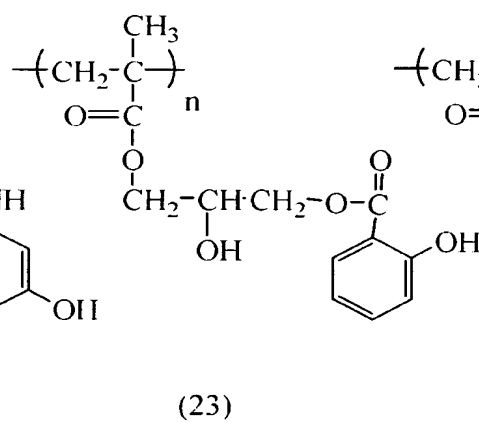
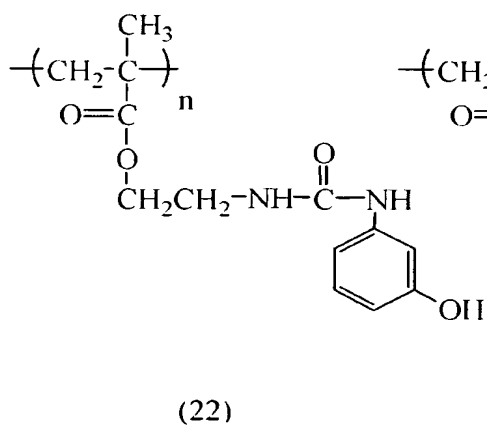
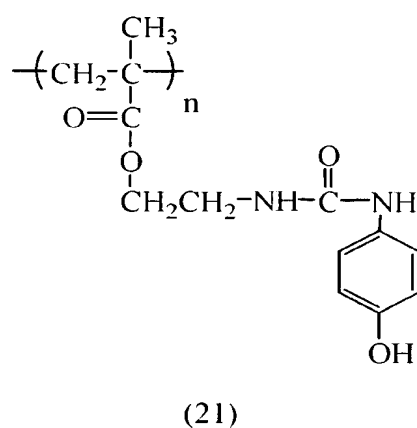
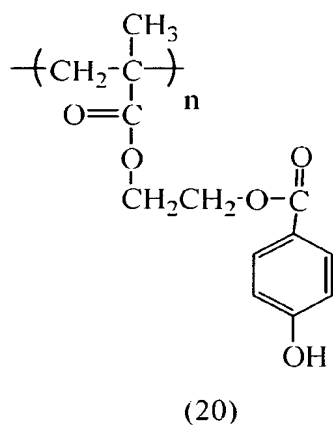
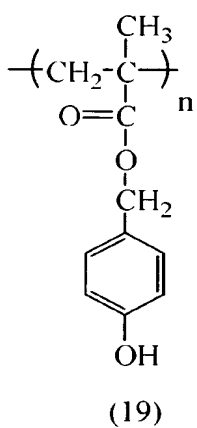
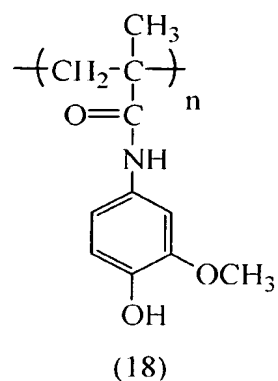
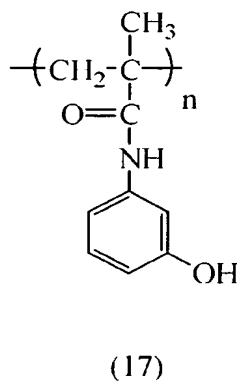
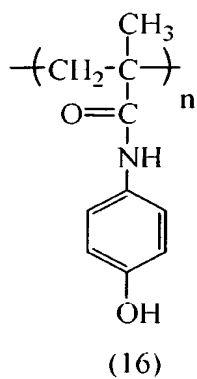
(14)



(15)

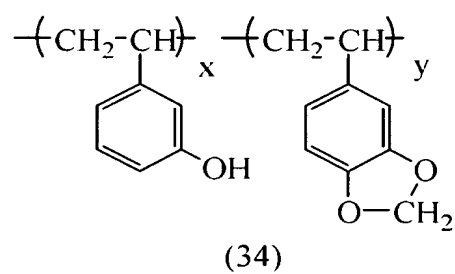
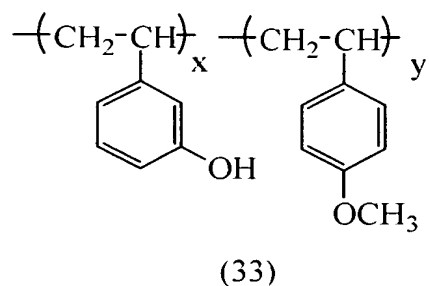
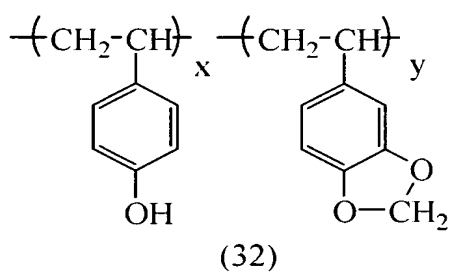
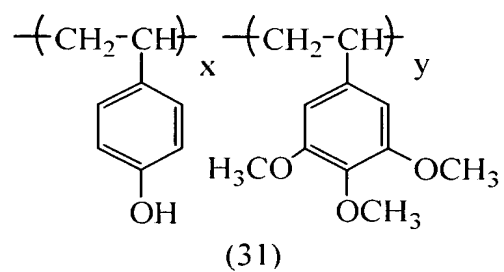
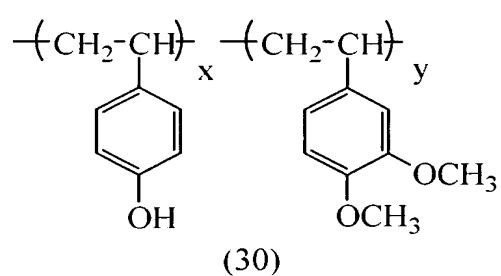
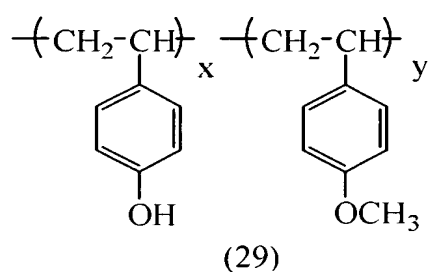
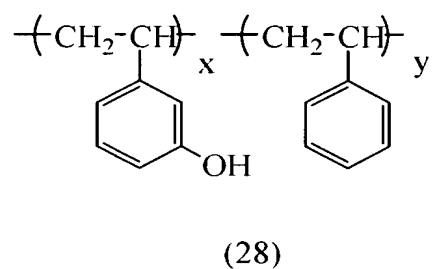
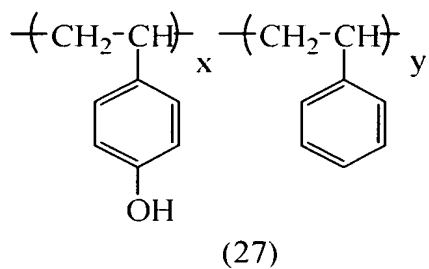
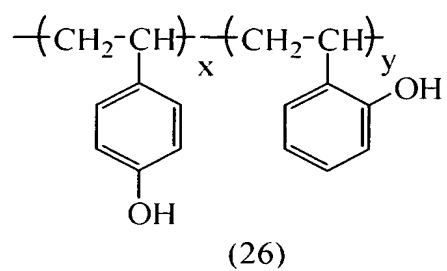
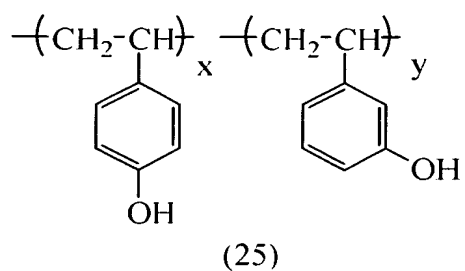
【 0 1 1 4】

【化 39】



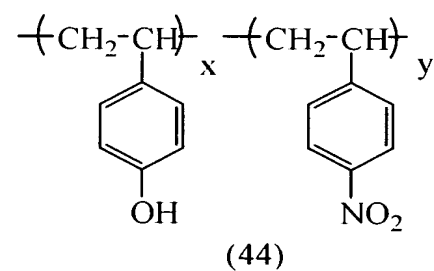
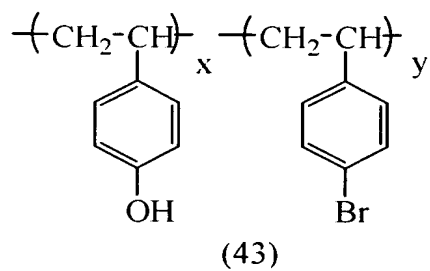
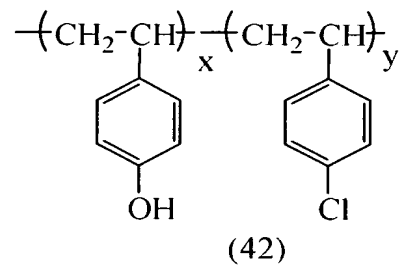
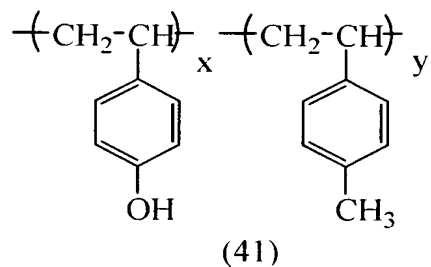
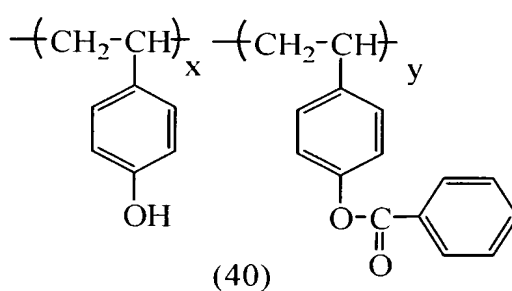
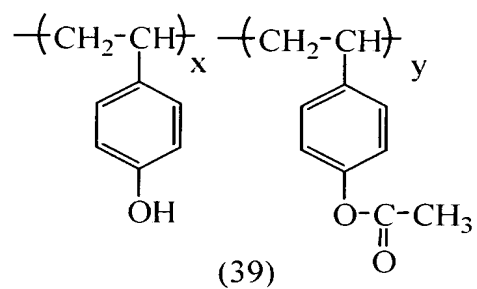
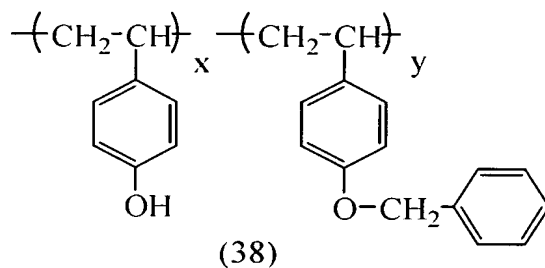
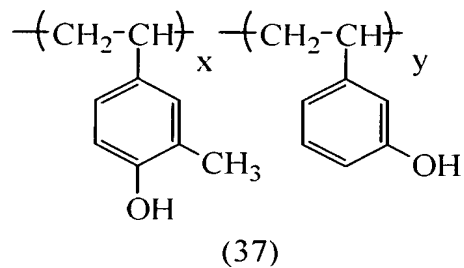
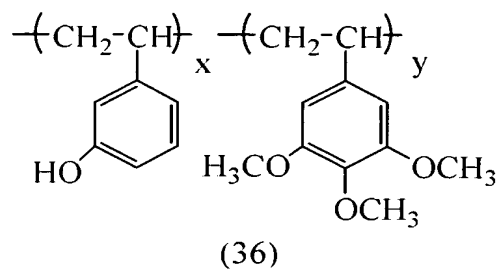
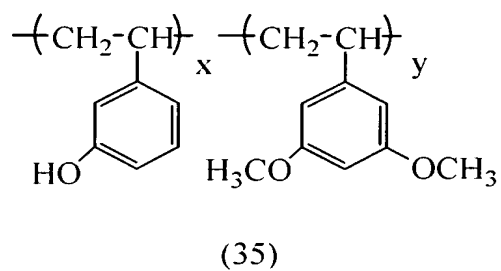
【0115】

【化 40】



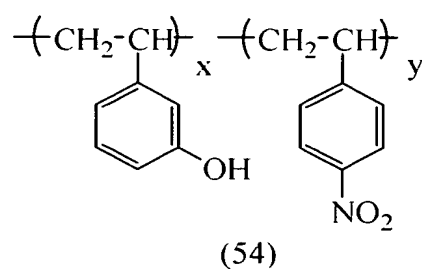
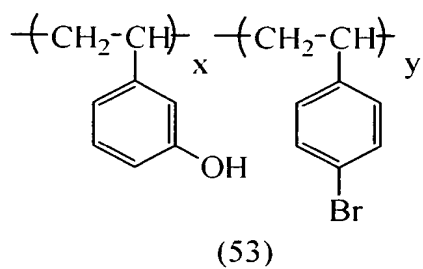
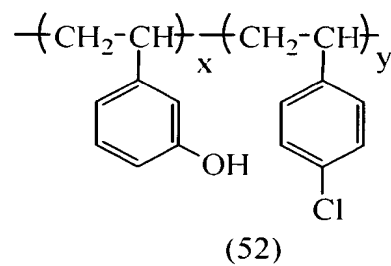
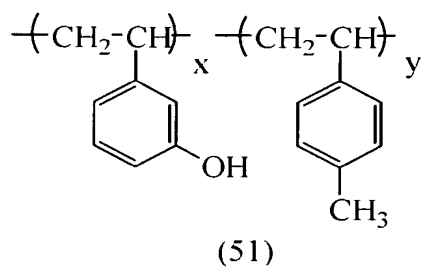
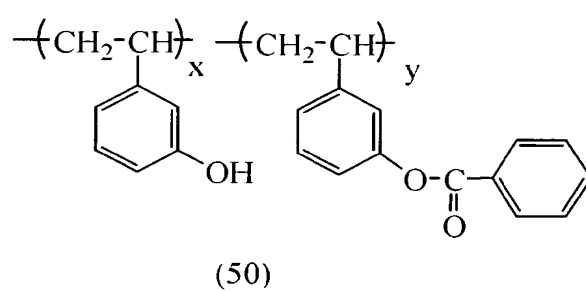
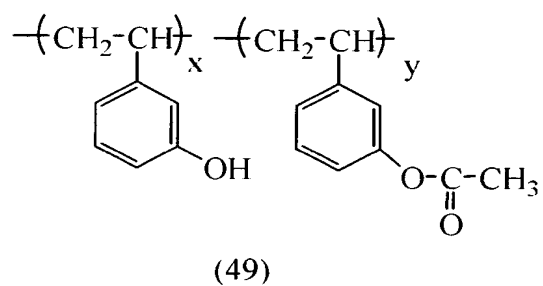
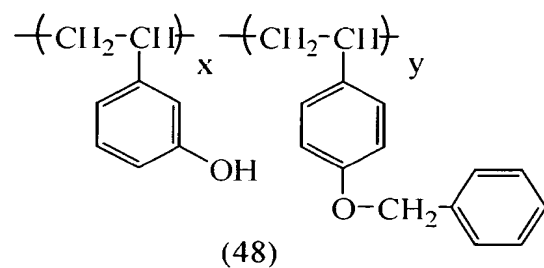
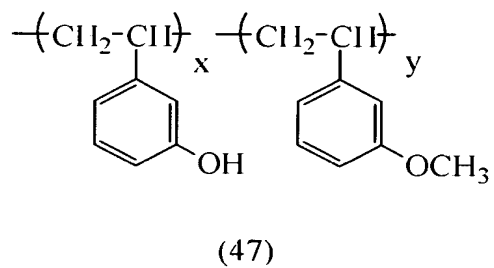
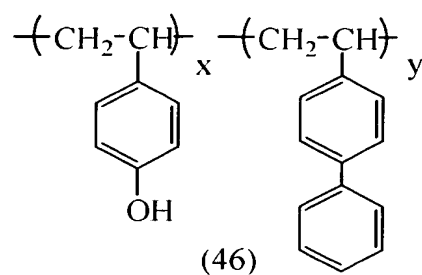
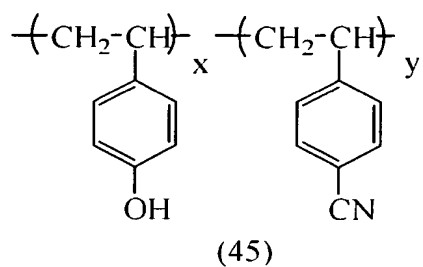
【0116】

【化 4 1】



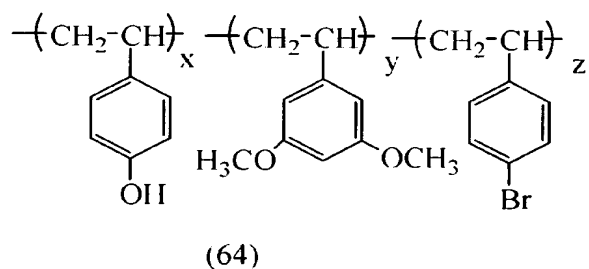
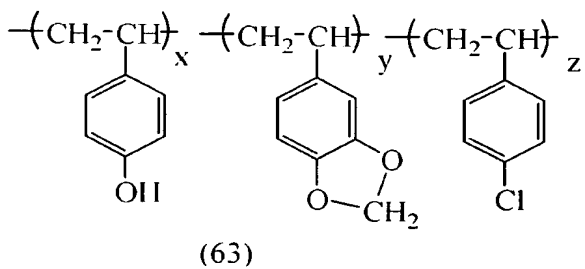
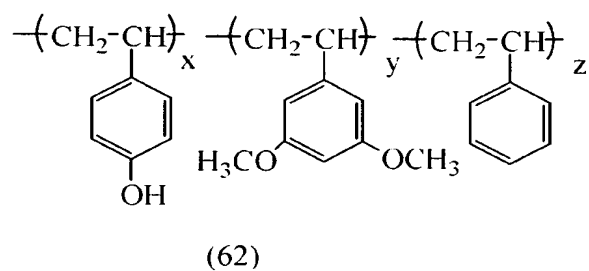
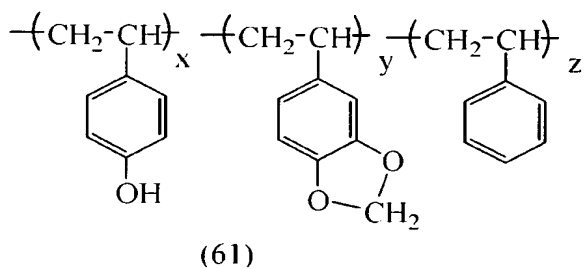
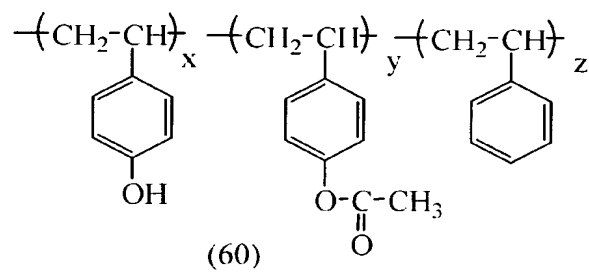
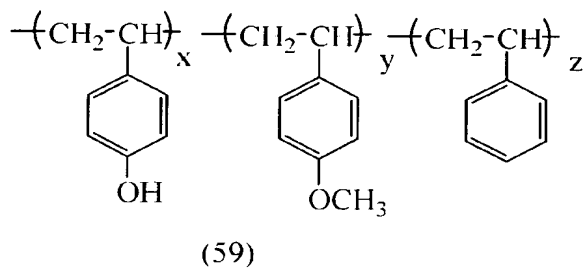
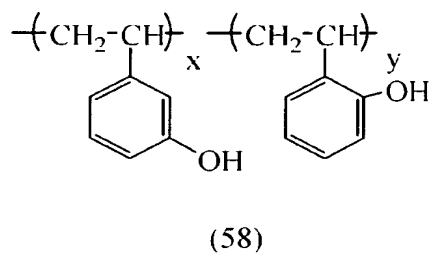
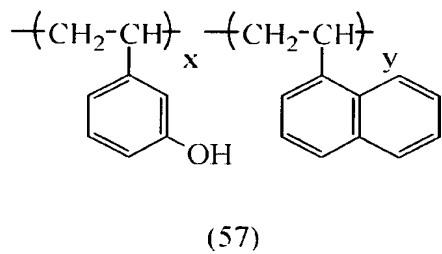
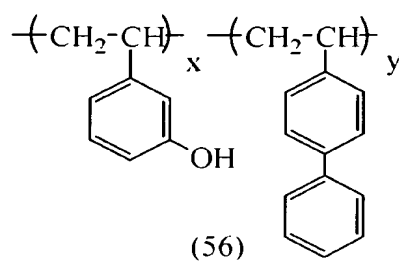
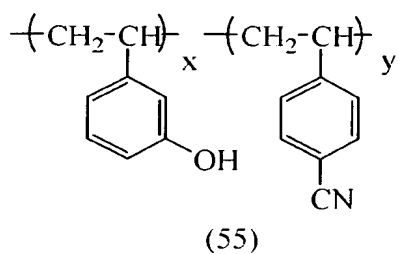
【0 1 1 7】

【化 4 2】



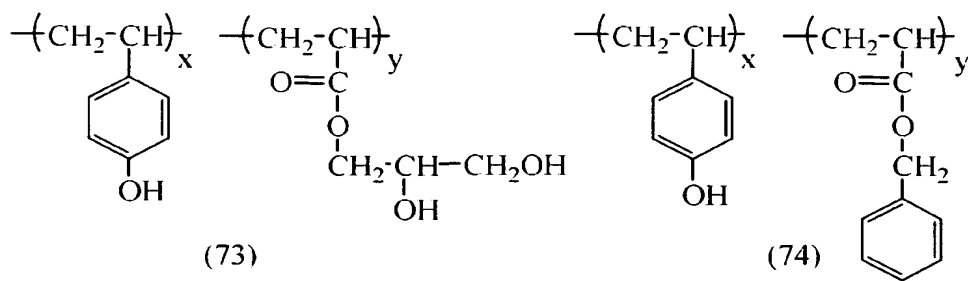
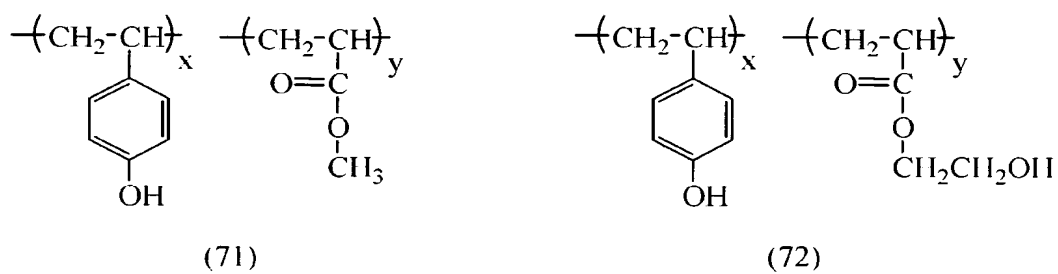
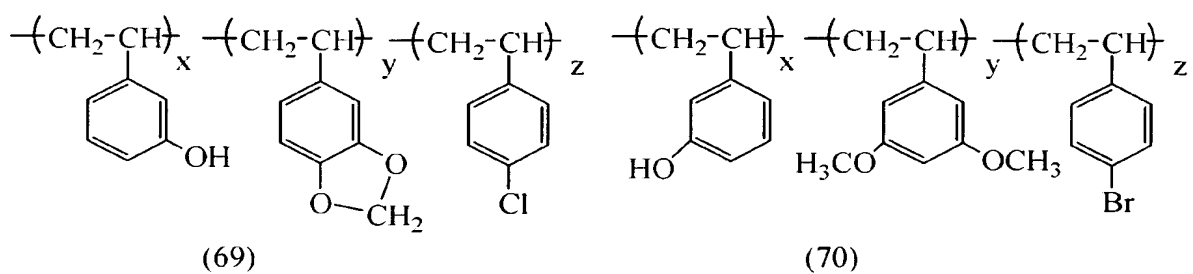
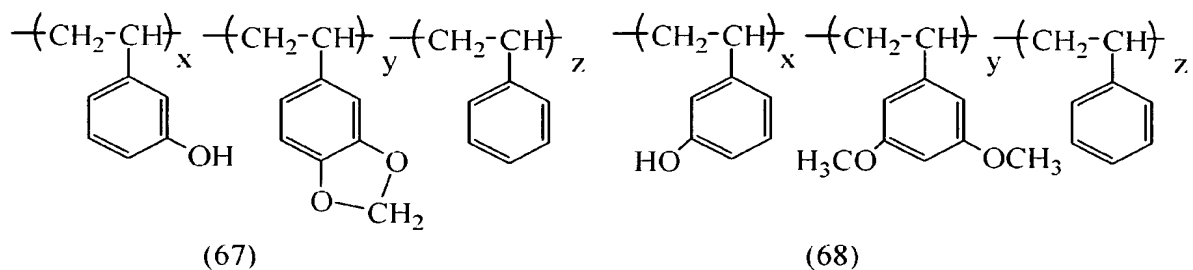
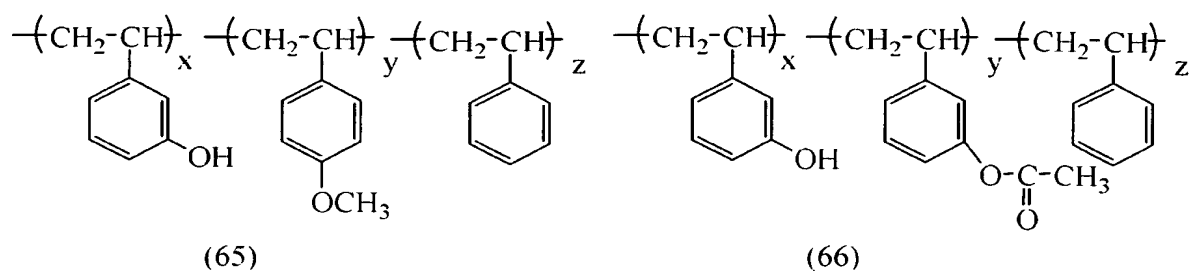
【 0 1 1 8 】

【化 4 3】



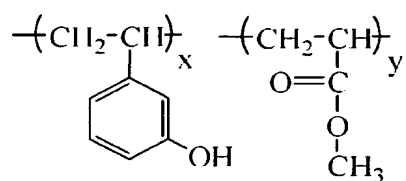
【0 1 1 9】

【化 4 4】

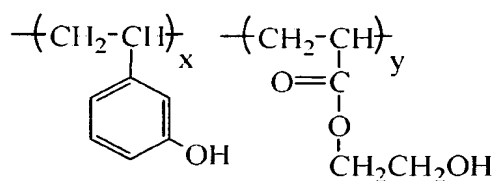


【0 1 2 0】

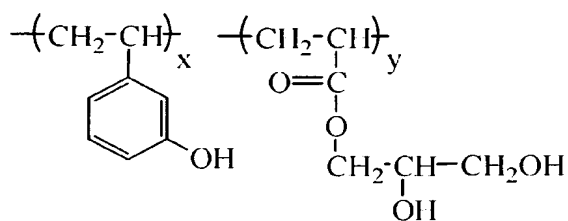
【化 4 5】



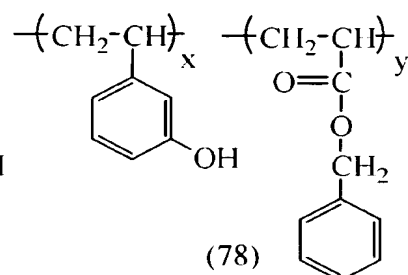
(75)



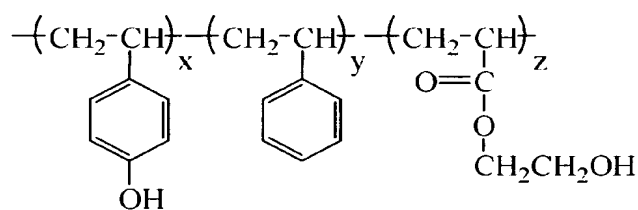
(76)



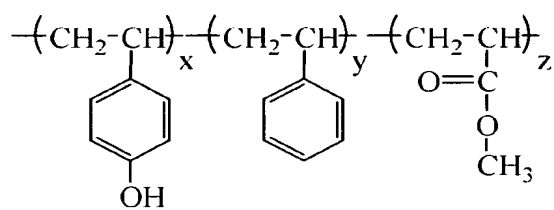
(77)



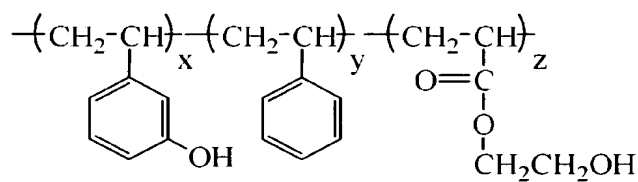
(78)



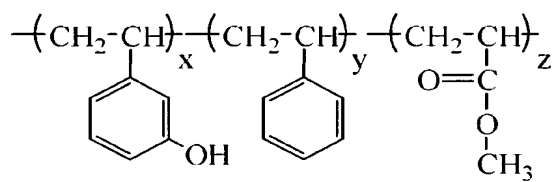
(79)



(80)



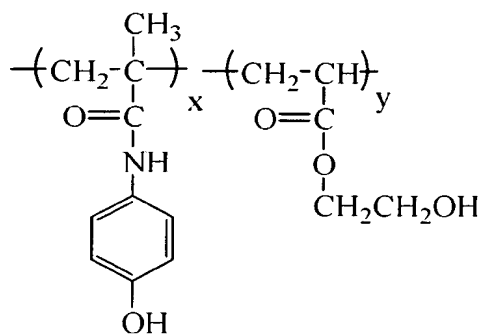
(81)



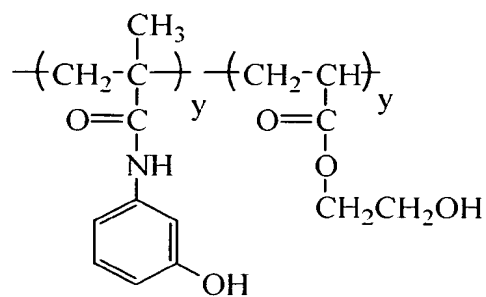
(82)

【 0 1 2 1 】

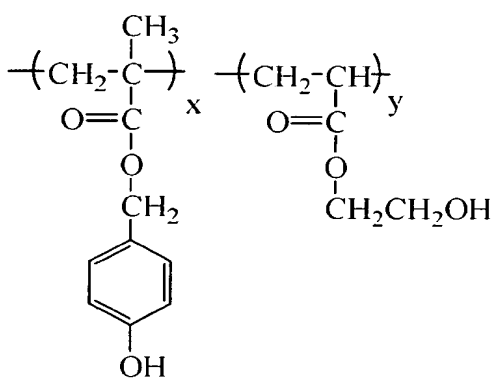
【化 4 6】



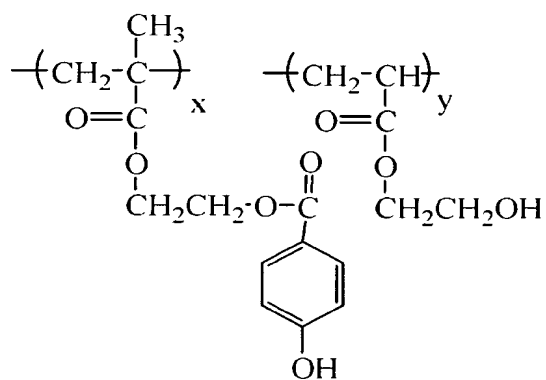
(83)



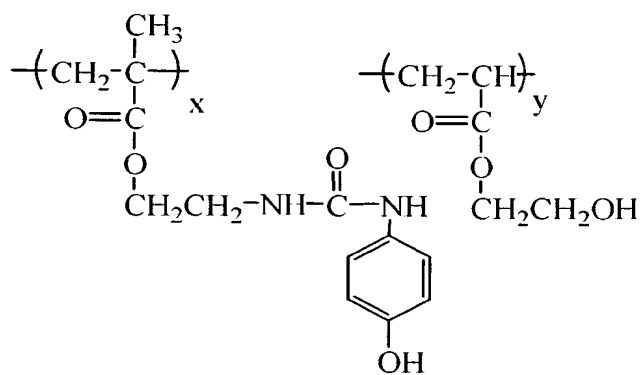
(84)



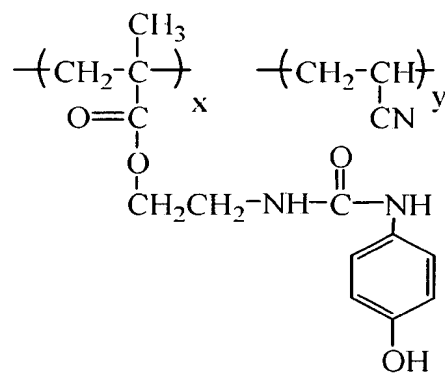
(85)



(86)



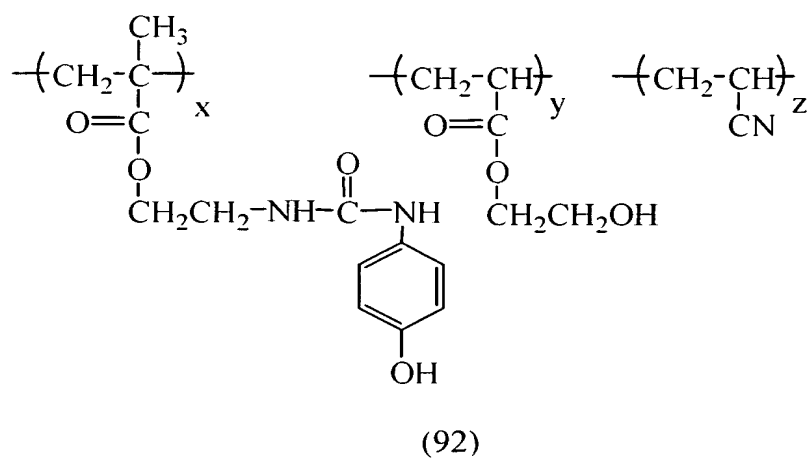
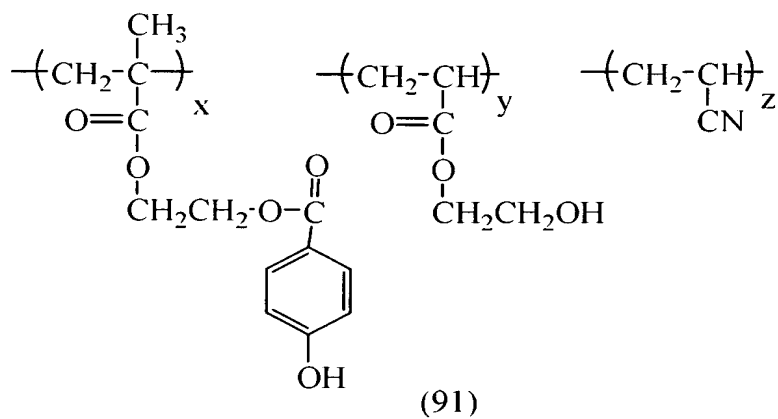
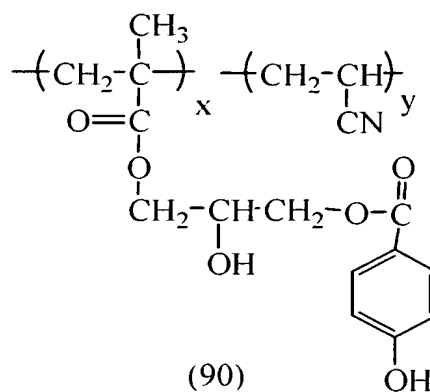
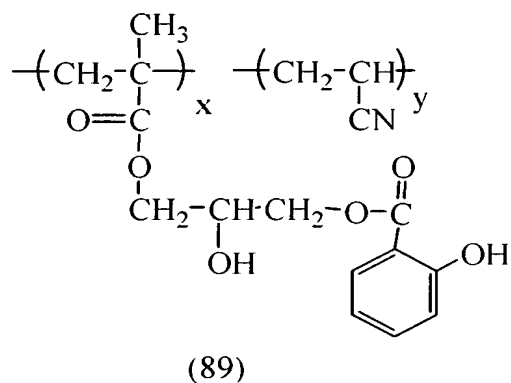
(87)



(88)

【0 1 2 2】

【化 4 7】



【0 1 2 3】

上記具体例中の n は正の整数を表す。x、y、z は樹脂組成のモル比を表し、2 成分からなる樹脂では、x = 10 ~ 95、y = 5 ~ 90、好ましくは x = 40 ~ 90、y = 10 ~ 60 の範囲で使用される。3 成分からなる樹脂では、x =

10～90、 $y=5\sim85$ 、 $z=5\sim85$ 、好ましくは $x=40\sim80$ 、 $y=10\sim50$ 、 $z=10\sim50$ の範囲で使用される。

【0124】

上記ネガ型レジスト組成物用バインダー樹脂、好ましくは一般式 (b) で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～50,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～1.5の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

一般式 (b) で表される繰り返し構造単位の含有量は、全体の樹脂に対して、5～100モル%、好ましくは10～90モル%である。

【0125】

本発明に用いられる一般式 (b) で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性ポリマーは、Macromolecules (1995), 28(11), 3787～3789, Polym. Bull. (Berlin) (1990), 24(4), 385～389, 特開平8-286375に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性ポリマーを得ることができる。

これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0126】

ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して20 Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200 Å/秒以上のものである。

本発明のアルカリ可溶性ポリマーは、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性ポリマーを併用することもできる。使用比率は本発明のアルカリ可溶性ポリマー100重量部に対して本発明以外の他のアルカリ可溶性ポリマーを最大100重量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性ポリマー

を例示する。

【0127】

例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトノーピロガロール樹脂、スチレンー無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

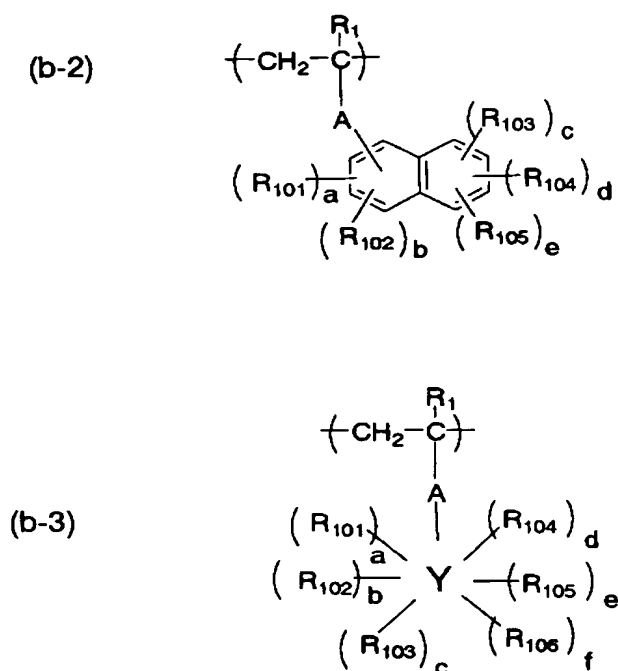
バインダー樹脂の添加量はネガ型レジスト組成物の全固形分に対し、30～95重量%、好ましくは40～90重量%、更に好ましくは50～80重量%の範囲で使用される。

【0128】

本発明で使用されるネガ型レジスト組成物用バインダーとしてのアルカリ可溶性ポリマーは、下記式 (b-2) 又は (b-3) で表される繰返し単位のいずれかを有するものも好ましい。

【0129】

【化48】



【0130】

一般式 (b-2) 及び (b-3) において、 R_1 は、一般式 (b) の R_1 と同義で

ある。

Aは、一般式 (b) のAと同義である。

R₁₀₁～R₁₀₆は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、N-アルキルアミノ基若しくはN-ジアルキルアミノ基を表すが、好ましくはヒドロキシ基、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基、フェニル基であり、より好ましくはヒドロキシ基、炭素数1～4の直鎖状または分岐状のアルキル基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等）、炭素数1～3のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等）、フェニル基である。a～fは、それぞれ独立に0～3の整数を表し、好ましくは0～2の整数である。

【0131】

アルキル基及びアルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、N-アルキルアミノ基、N-ジアルキルアミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状アルキル基を挙げることができ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。シクロアルキル基は、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

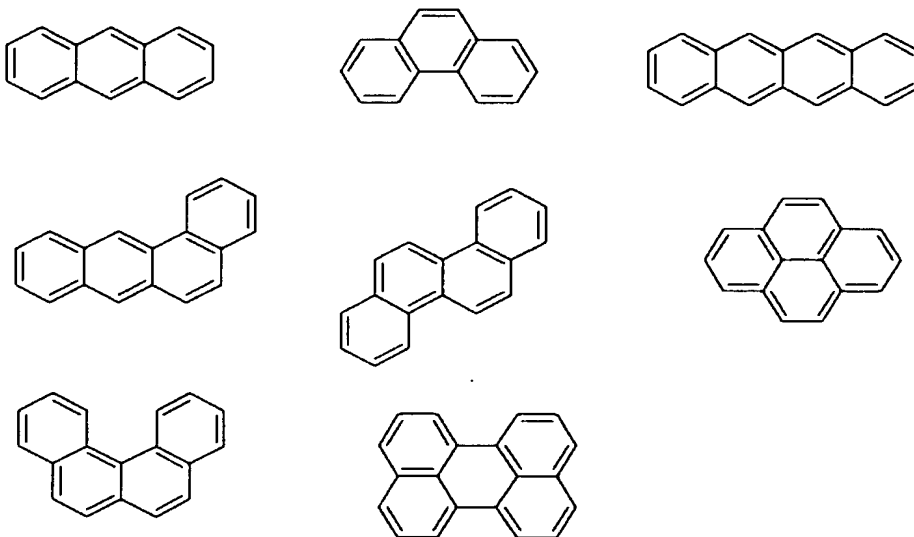
アラルキル基としては、例えば、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

【0132】

Yは、下記縮合多環式芳香族構造から選ばれるいずれかを表す。

【0133】

【化49】



【0134】

Yで表される縮合多環式芳香族構造において、主鎖に結合する結合手の位置、あるいは置換基に結合する結合手の位置は、縮合多環式芳香族構造上の結合手のいずれの位置でもよい。

【0135】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アラルキル基、アルケニル基、N-アルキルアミノ基、N-ジアルキルアミノ基等は、置換基を有していてもよい。

これらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシ

ル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0 1 3 6】

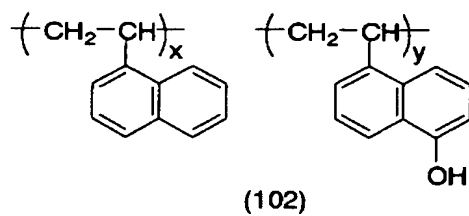
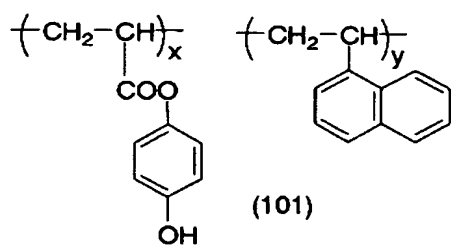
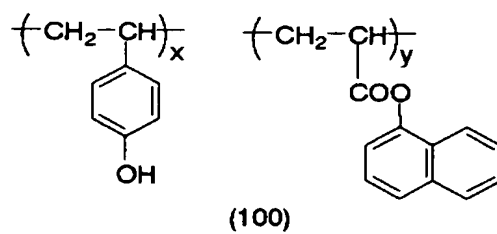
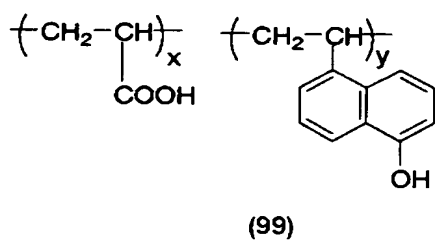
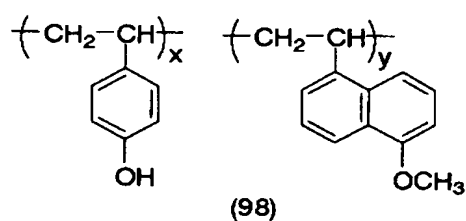
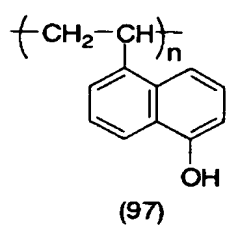
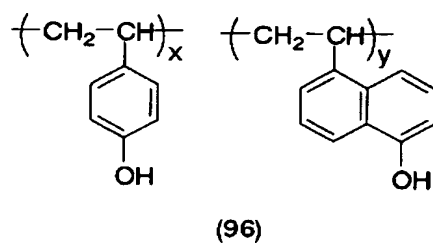
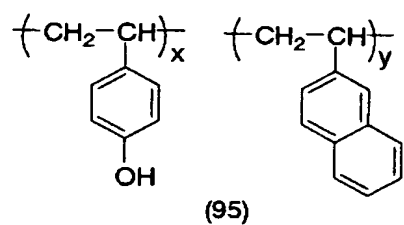
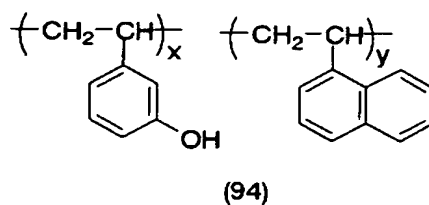
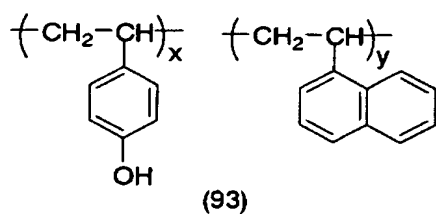
本発明における樹脂中の一般式（b-2）及び／又は（b-3）で表される繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、3～50モル%とすることが好ましく、5～40モル%とすることがより好ましい。

【0 1 3 7】

以下に、本発明で使用する縮合多環式芳香族構造を有するアルカリ可溶性ポリマーの例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

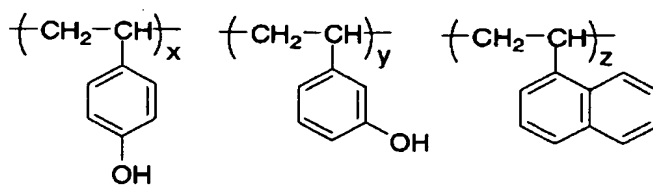
【0 1 3 8】

【化50】

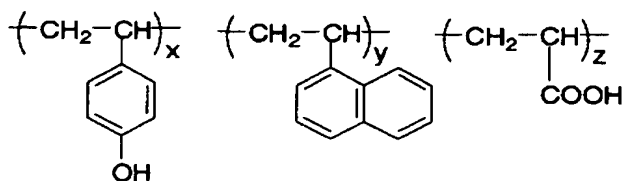


【0139】

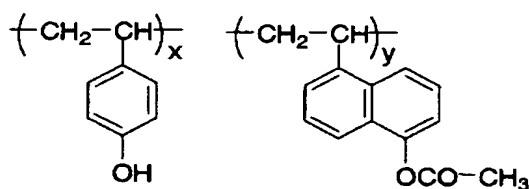
【化 5 1】



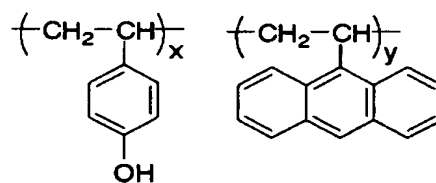
(103)



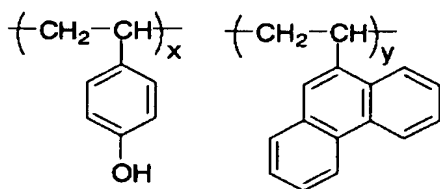
(104)



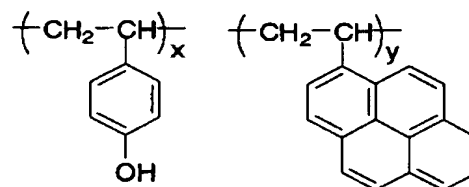
(105)



(106)



(107)



(108)

【0 1 4 0】

ネガ型レジスト組成物に用いる場合のバインダーとしては、単環式芳香族構造を有する繰り返し単位と、多環式芳香族構造を有する繰り返し単位とを有する共重合体がより好ましい。

【0 1 4 1】

4-2. ポジ型レジスト組成物として用いる場合

次に、本発明のレジスト組成物をポジ型として用いる場合のバインダー樹脂に

について説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物において用いられるバインダー樹脂としては、アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマーを用いることができる。すなわち、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂を用いることができる。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-A_r-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-C(O)-O-A^0$ 基を示す(R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び A_r は後述のものと同義)。

【0142】

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0143】

次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-A_r-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0144】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170 Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330 Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、*o*-、*m*-、*p*-ポリ（ヒドロキシスチレン）及びこれらの共重合体、水素化ポリ（ヒドロキシスチレン）、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ（ヒドロキシスチレン）、ポリ（ヒドロキシスチレン）の一部、*O*-アルキル化もしくは*O*-アシル化物、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0145】

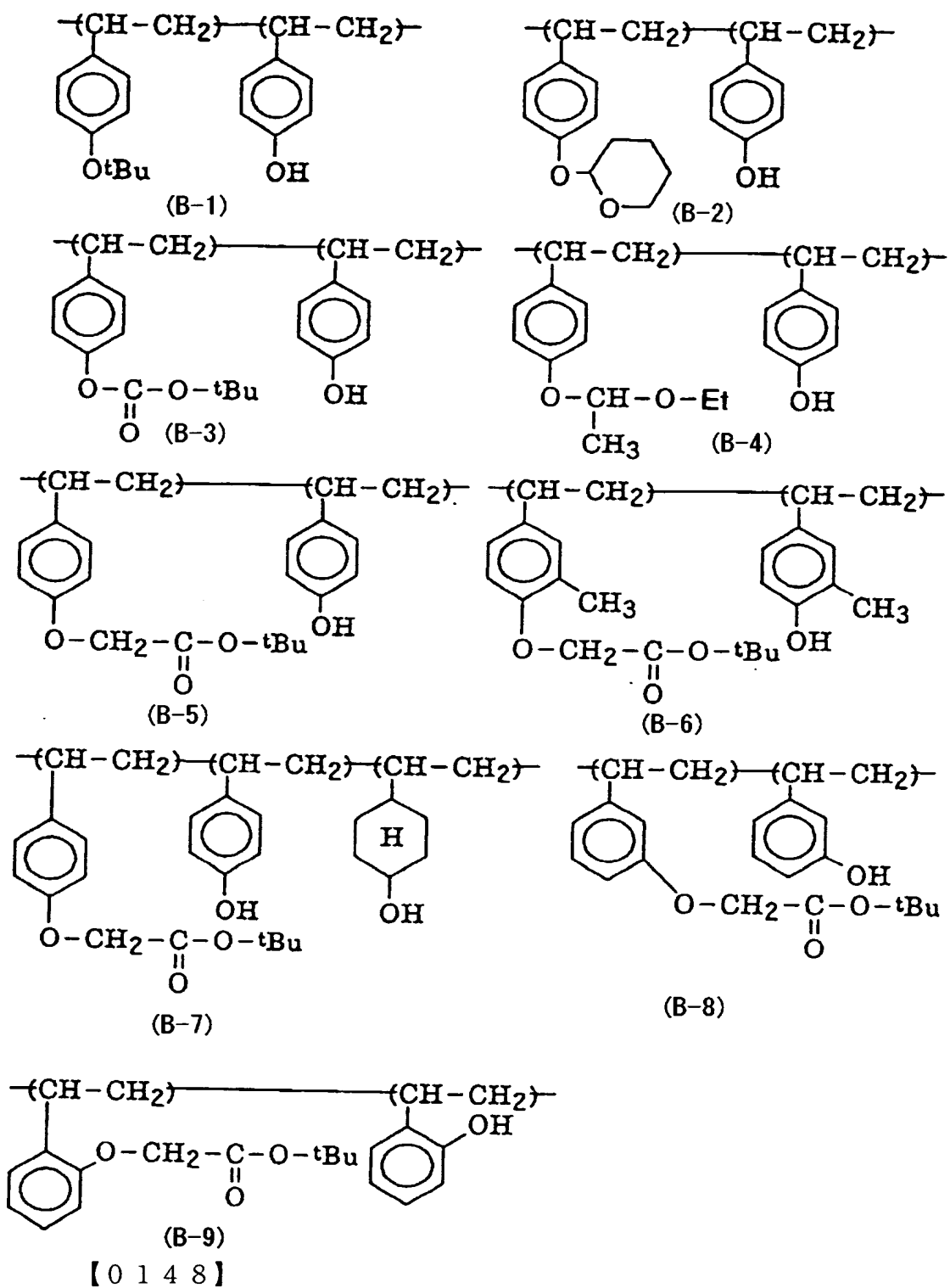
本発明に用いられるポジ型レジスト組成物用バインダー樹脂は、欧州特許 254853 号、特開平 2-25850 号、同 3-223860 号、同 4-251259 号等に記載されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0146】

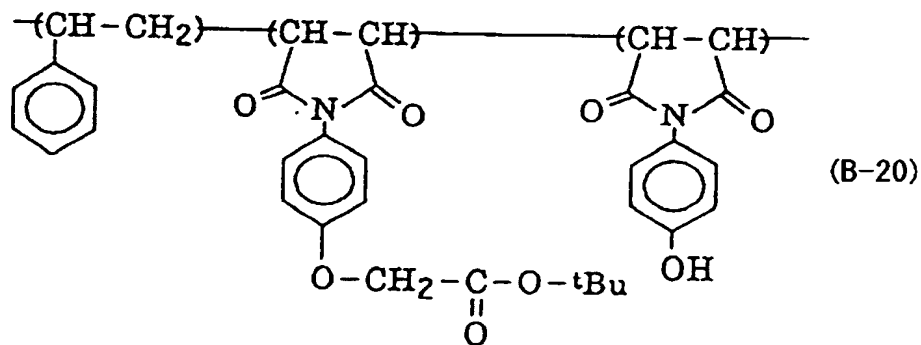
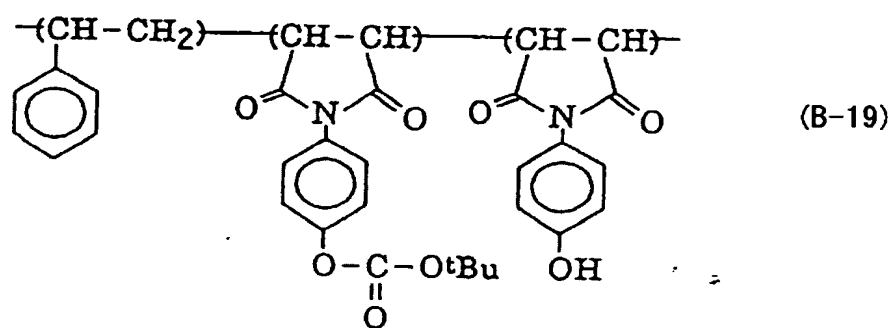
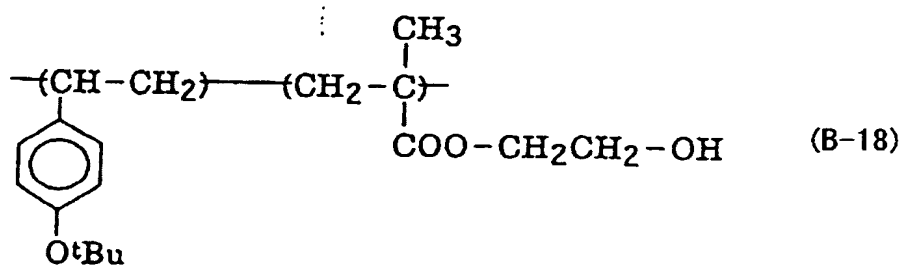
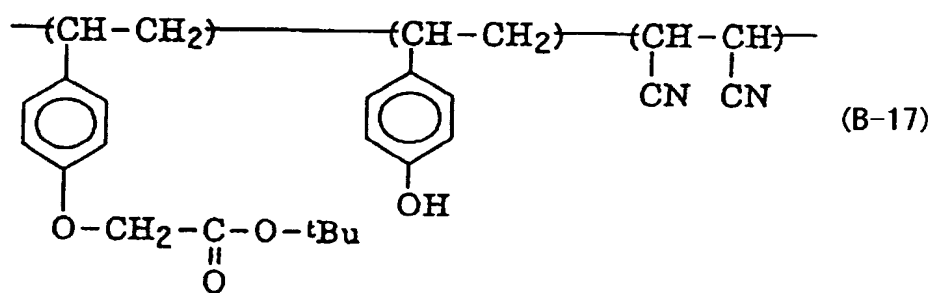
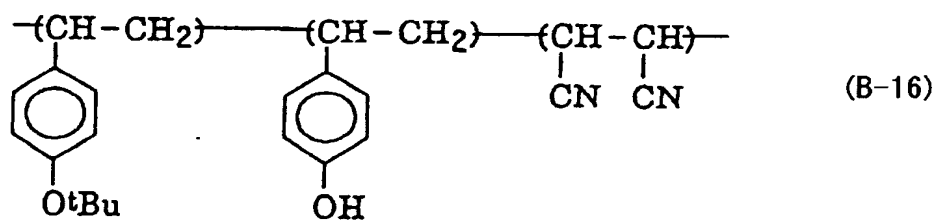
本発明に使用されるポジ型レジスト組成物用バインダー樹脂の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0147】

【化 5 2】

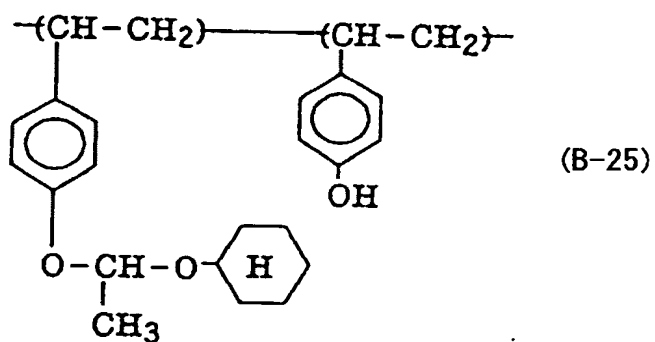
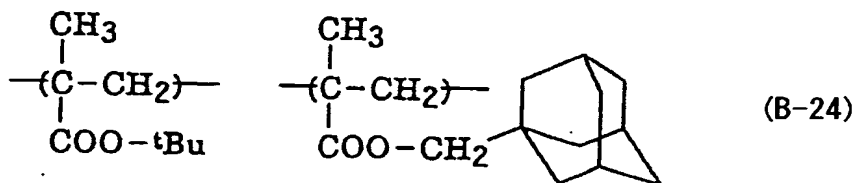
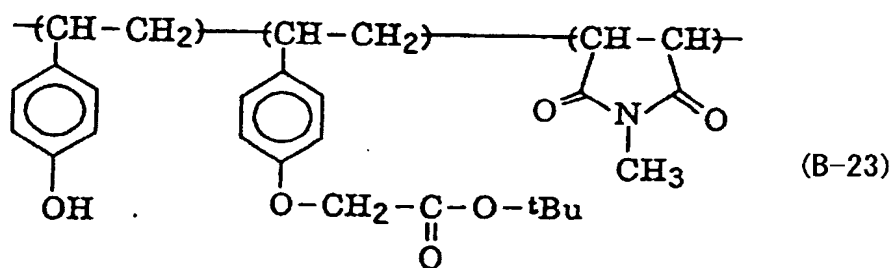
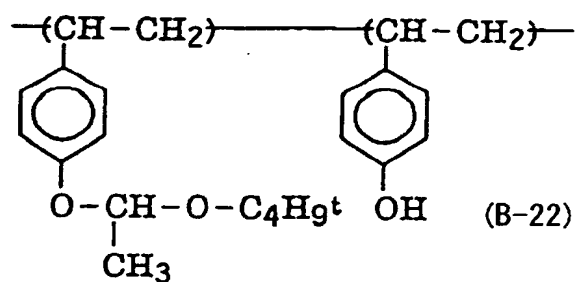
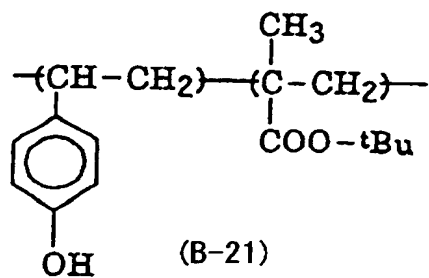


【化 5 4】



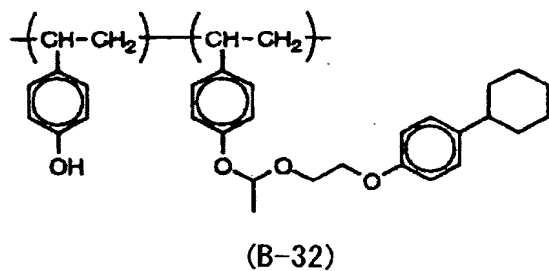
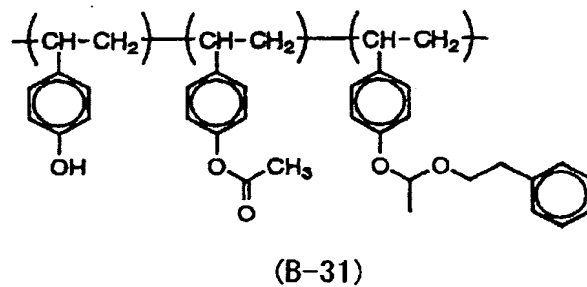
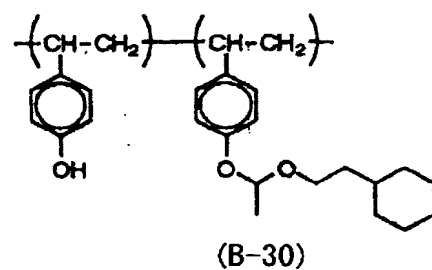
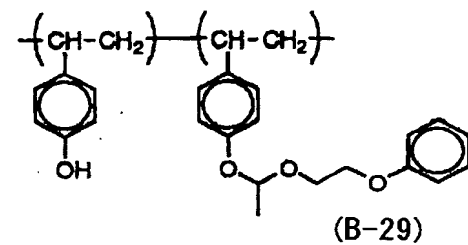
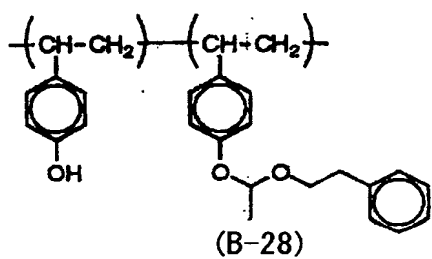
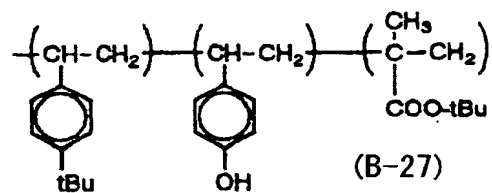
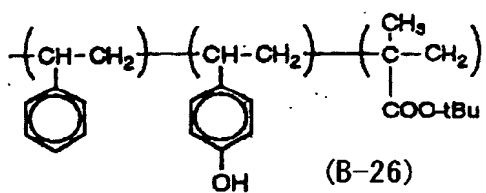
【0150】

【化 5 5】



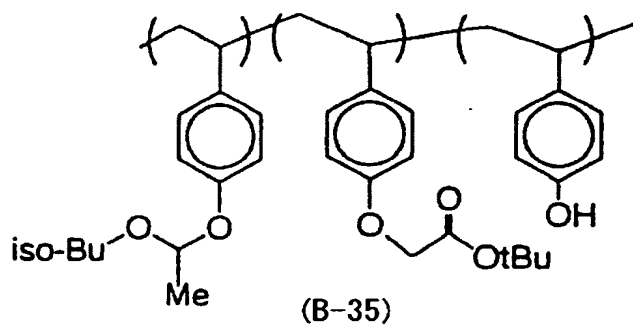
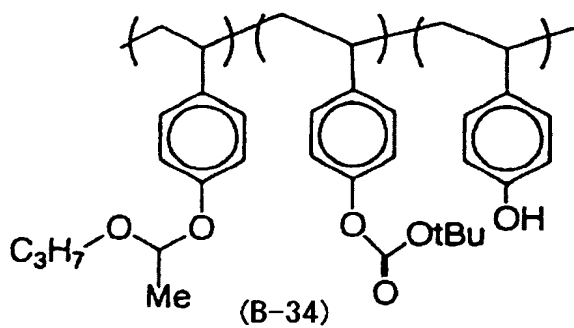
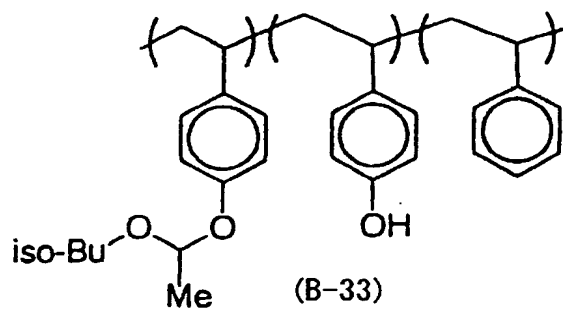
【 0 1 5 1 】

【化 56】



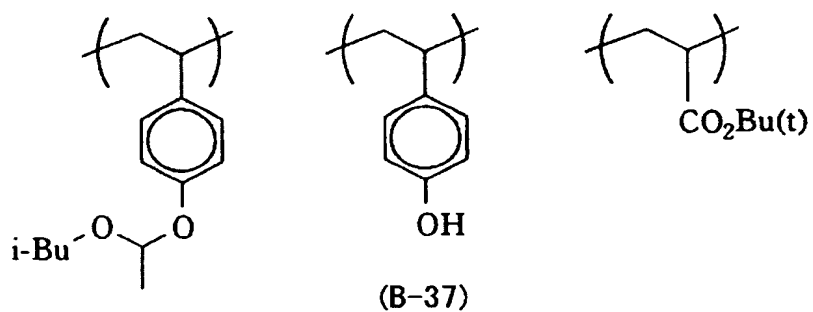
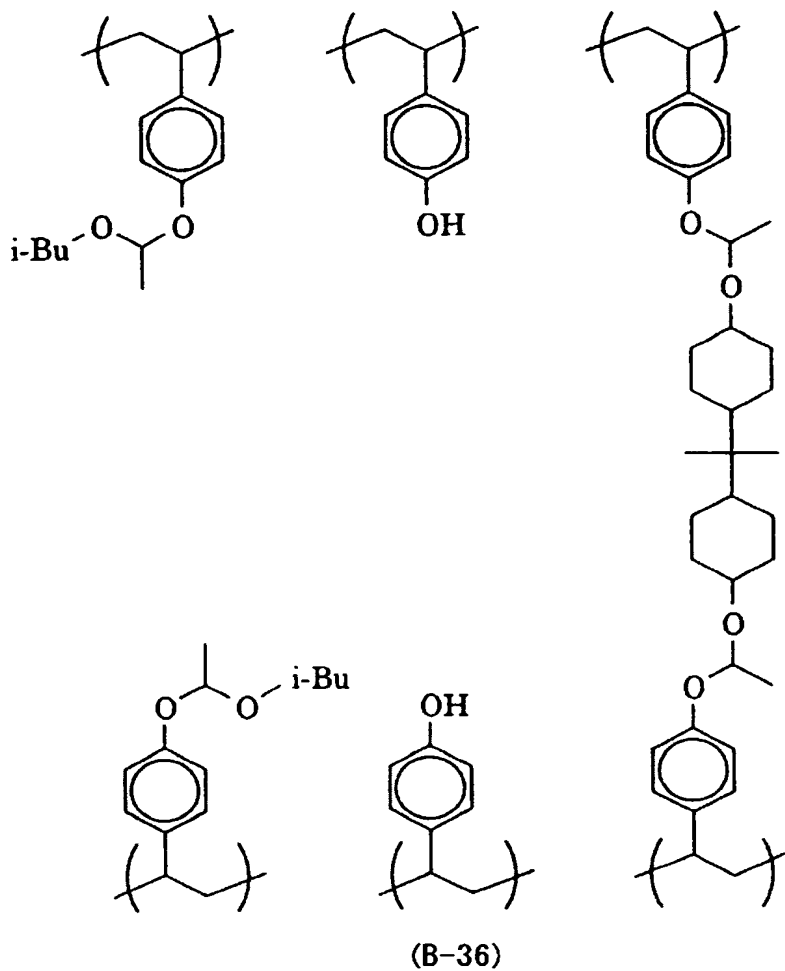
【0152】

【化 57】



【0153】

【化 58】



【0154】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B / (B + S)$ で表される。含有率は好ましくは 0.01～0.7、より好ましくは 0.

0.5～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。 $B/(B+S) > 0.7$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0155】

ポジ型レジスト組成物用バインダー樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、2,000～200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000～100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000～50,000の範囲である。

また、分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.0～1.6である。

ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

また、ポジ型レジスト組成物用バインダーポリマーは、2種類以上組み合わせで使用してもよい。

このようなバインダーポリマーの添加量は、ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、70～98重量%が適当であり、好ましくは80～96重量%である。

【0156】

5. 本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、さらに、含窒素塩基性化合物、染料、界面活性剤、可塑剤、光分解性塩基化合物、光塩基発生剤等を含有させることができる。

【0157】

5-1. 含窒素塩基性化合物 (E成分)

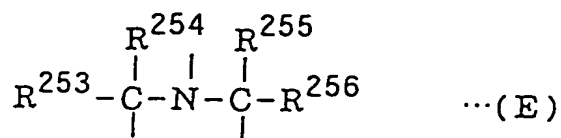
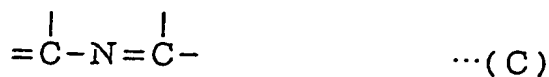
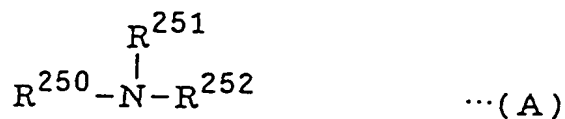
本発明で用いることのできる好ましい含窒素塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。

好ましい化学的環境として、下記式 (A) ～ (E) の構造を挙げることができ

る。式 (B) ~ (E) は、環構造の一部であってもよい。

【0158】

【化59】



【0159】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹ 及び R²⁵² は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹と R²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵ 及び R²⁵⁶ は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0160】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未

置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0161】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0162】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシク

ロ [4. 3. 0] ノン-5-エン、トリ-*n*-ブチルアミンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0163】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤) / (含窒素塩基性化合物) (モル比) = 2.5 ~ 300 であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤) / (含窒素塩基性化合物) (モル比) は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。

【0164】

5-2. 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505 (以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット (CI 42555)、メチルバイオレット (CI 42535)、ローダミンB (CI 45170B)、マラカイトグリーン (CI 42000)、メチレンブルー (CI 52015) 等を挙げることができる。

【0165】

5-3. 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチ

ル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N－メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0166】

5-4. 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0167】

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301，EF303，EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171，F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430，FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710，サーフロンS-382，SC101，SC102，SC103，SC104，SC105，SC106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75，No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下であ

る。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0168】

5-5. 可塑剤

本発明のレジスト組成物に使用できる可塑剤としては、特開平4-212960号、特開平8-262720号、欧州特許735422号、欧州特許416873号、欧州特許439371号、米国特許5846690号記載の化合物、具体的にはアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、安息香酸n-ヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ベンジル-n-ブチル、ジヒドロアビエチルフタレート等が挙げられる。

【0169】

5-6. 光分解性塩基化合物

さらに、本発明の組成物には、特開平7-28247号、欧州特許616258号、米国特許5525443号、特開平9-127700号、欧州特許762207号、米国特許5783354号記載のアンモニウム塩、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベタイン等も添加できるし、特開平5-232706号、同6-11835号、同6-242606号、同6-266100号、同7-333851号、同7-333844号、米国特許5663035号、欧州特許677788号に記載の露光により塩基性が低下する化合物(フォトベース)を添加することもできる。

【0170】

5-7. 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘ

キシルー 4-メチルフェニルスルホンアミド、1, 1-ジメチルー 2-フェニルエチルー N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0171】

本発明のレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.1～4.0 μm が好ましい。

【0172】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0173】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0174】

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0175】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、金属基板等）上に、直接あるいは予めこれらの基板上に塗設した上記反射防止膜上に本発明のレジスト組成物を塗布し、次にエキシマレーザー光、電子線又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。ここで露光光源としては、電子線、X線を露光光源とする装置が好適に用いられる。

【0176】

本発明のレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、*γ*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0177】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0178】

<ネガ型レジスト組成物の例>

1. 構成素材の合成例

(1) バインダー樹脂

合成例1（樹脂例（27）の合成）

4-アセトキシスチレン 3.9 g (0.024 モル)、4-メトキシスチレン 0.8 g (0.006 モル) を 1-メトキシ-2-プロパノール 30 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製; 商品名 V-65) 50 mg、4-アセトキシスチレン 9.1 g (0.056 モル)、4-メトキシスチレン 1.9 g (0.014 モル) の 1-メトキシ-2-プロパノール 70 ml 溶液を 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 50 mg を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 90℃に昇温し攪拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L に激しく攪拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 100 mL に溶解し、25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加え、樹脂中のアセトキシ基を加水分解した後、塩酸水溶液にて中和して白色樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂 (27) 11.6 g を得た。GPC にて分子量を測定したところ、重量平均 (M_w : ポリスチレン換算) で 9,200、分散度 (M_w/M_n) で 2.2 であった。

以下、同様にして各バインダー樹脂を合成した。

【0179】

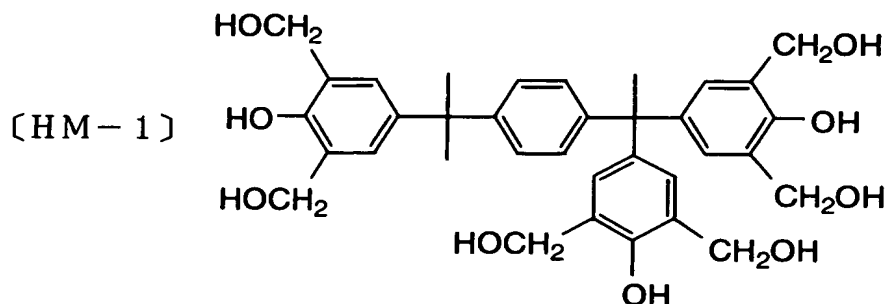
(2) 化合物 (B)

架橋剤 [HM-1] の合成

1- [α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α , α -ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン 20 g (本州化学工業 (株) 製 Tri sp-PA) を 10% 水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37% ホルマリン水溶液 60 ml を室温下で 1 時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で 6 時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール 30 ml より再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体 [HM-1] の白色粉末 20 g を得た。純度は 92% であった (液体クロマトグラフィー法)。

【0180】

【化 60】



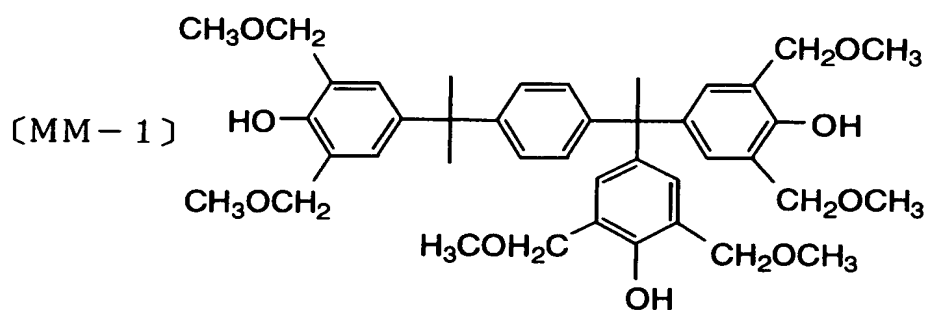
【0181】

〔MM-1〕の合成

上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20 gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1 mlを加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2 gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300 mlを加えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22 gを得た。純度は90%であった（液体クロマトグラフィー法）。

【0182】

【化 61】

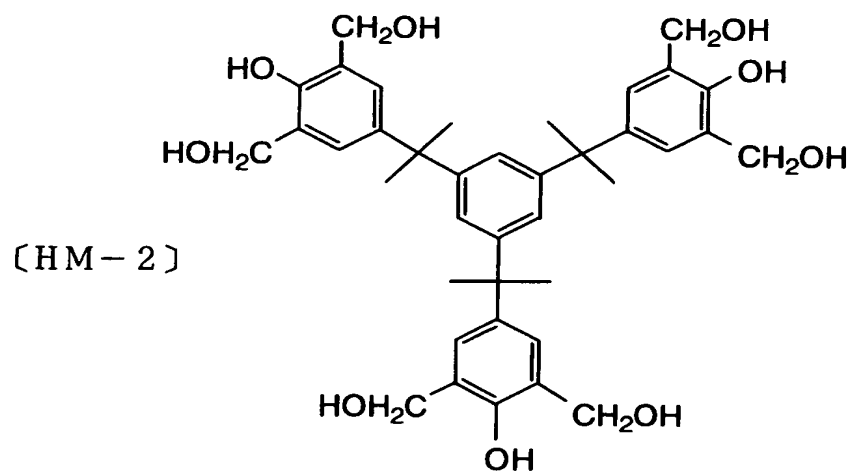


【0183】

さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0184】

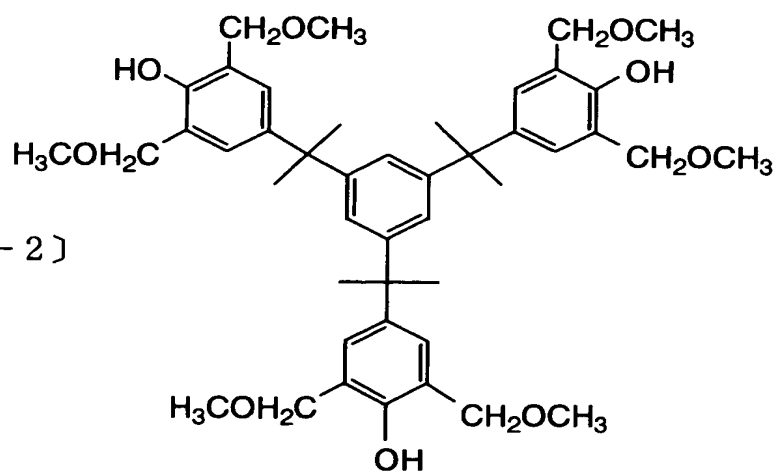
【化 6 2】



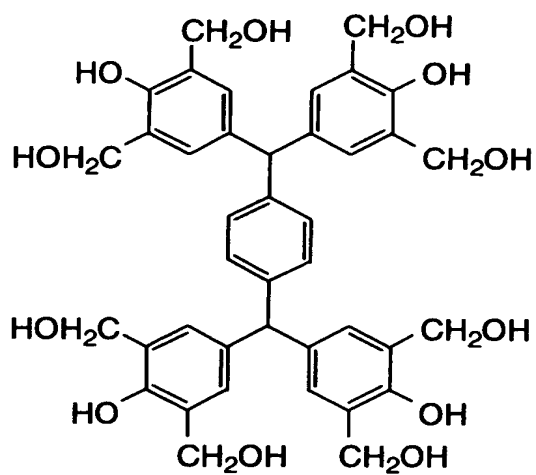
【0 1 8 5】

【化 6 3】

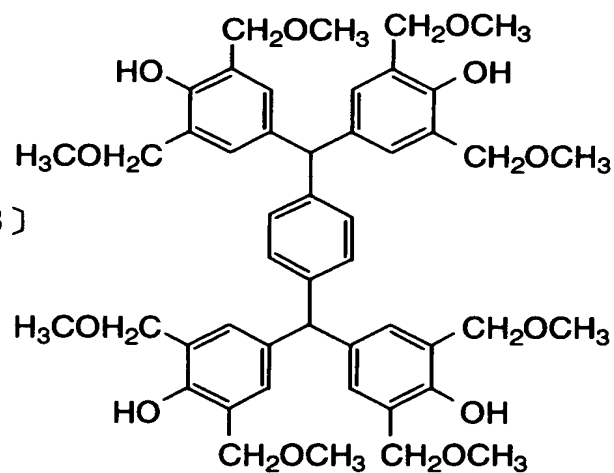
〔MM-2〕



〔HM-3〕

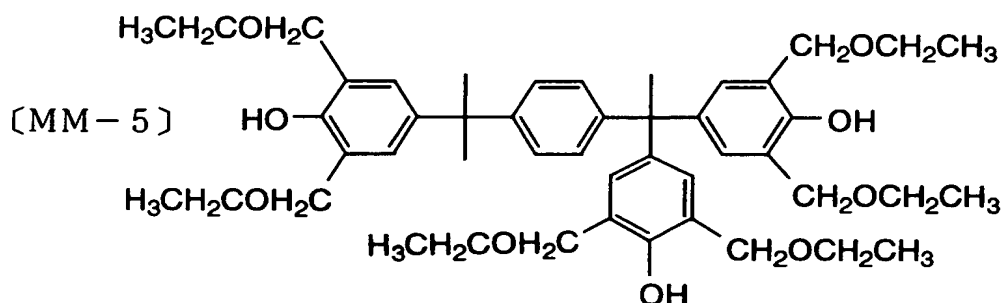
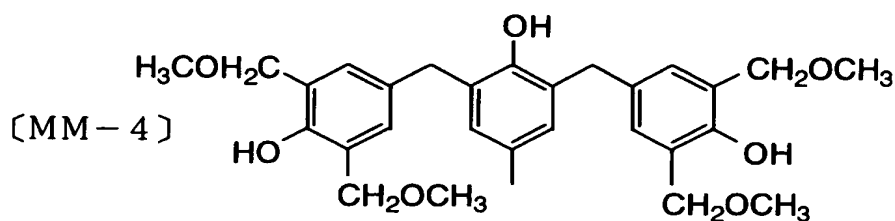
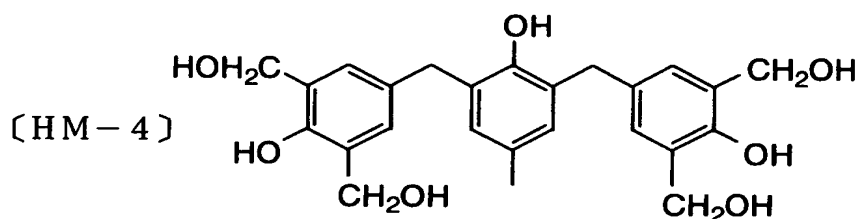


〔MM-3〕



【0186】

【化 6 4】



【0187】

(3) 酸発生剤 (C)

合成例 1 (酸発生剤 (I-1) の合成)

A g B F₄ 16.4 g をアセトニトリル 150 ml と混合し、これにフェナシルプロミド 16.0 g とジ n-ブチルスルフィド 12.4 g をアセトニトリル 50 ml に溶解させたものを 30 分間かけて加えた。室温で一晩攪拌し、反応液を濃縮すると粉体が析出した。これをジイソプロピルエーテルで洗浄すると、フェナシルジ n-ブチルスルホニウムテトラフクロボレートが 27 g 得られた。

フェナシルジ n-ブチルスルホニウムテトラフクロボレート 10 g をメタノー

ル 200 ml に溶解させ、これにノナフロブタンスルホン酸カリウム 10.1 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液にクロロホルム 500 ml を加えた後、蒸留水 300 ml で 2 回洗浄した。有機層を濃縮すると、酸発生剤 (I-1) が 9.8 g 得られた。

他の化合物も同様の方法を用いて合成した。

【0188】

2. 実施例

〔実施例 1〕

(1) ネガ型レジスト溶液の調製および塗設

バインダー樹脂：樹脂(27)	0.70	g
化合物(A)：a-37	0.0025	g
化合物(B)：架橋剤MM-1	0.25	g
化合物(C)：酸発生剤C-1	0.04	g
(E) 成分：OE-1	0.002	g
界面活性剤	0.001	g
その他酸発生剤：z1	0.02	g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.5 g に溶解させ、得られた溶液を 0.1 μ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、ネガ型レジスト溶液を得た。

このネガ型レジスト溶液を 6 インチウェハー上に東京エレクトロン製スピナー Mark 8 を用いて塗布し、110℃、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 0.3 μ m のレジスト膜を得た。

【0189】

(2) ネガ型レジストパターンの作成

このレジスト膜に、電子線描画装置 (日立製 HL 750、加速電圧 50 KeV) を用いて、照射を行った。照射後に、110℃、90 秒間ホットプレート上で加熱し、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状について評価し

た。

【0 1 9 0】

(2-1) 感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製 S-4300）を用いて観察した。0.15 μ m（ライン：スペース＝1：1）を解像するときの露光量（電子線照射量）を感度とした。

【0 1 9 1】

(2-2) 解像度

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像度とした。

【0 1 9 2】

(2-3) パターンプロファイル

上記の感度を示す露光量における 0.15 μ m ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製 S-4300）を用いて観察し、裾引き、やや裾引き、矩形、ややラウンドトップ、ラウンドトップの 5 段階評価を行った。

【0 1 9 3】

〔実施例 2 ～ 13〕

表 1 に示した各成分を用い、その他は実施例 1 と同様にしてネガ型レジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表 3 に示した。

【0 1 9 4】

〔比較例 1 ～ 8〕

本発明の酸発生剤 (C) または本発明の化合物 (A) を用いずに、表 1 に示した各成分を用い、その他は実施例 1 と同様にしてネガ型レジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成を行った。評価結果を表 3 に示した。

【0 1 9 5】

【表 1】

表 1

	樹脂 0.70g	(C)成分 ／その他融発剤	(B) 成分	(A)成分	(E)成分	溶剤	界面 活性剤 0.001g
実施例 1	(27) Mw=7500 x/y=85/15 Mw/Mn=1.7	C-1 0.04g z1 0.02g	MM-1 0.25g	a-37 0.0025g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
実施例 2	(1) Mw=11000 Mw/Mn=1.4	C-5 0.06g	MM-1 0.25g	a-38 0.0025g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
実施例 3	(29) Mw=8000 x/y=80/20 Mw/Mn=2.0	C-3 0.03g z4 0.03g	MM-1 0.25g	a-27 0.0020g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
実施例 4	(1) Mw=6000 Mw/Mn=1.5	C-7 0.07g	MM-2 0.20g	a-44 0.030g	OE-2 0.002g	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1
実施例 5	(93) Mw=9000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.12	C-2 0.06g	MM-1 0.20g	a-1 0.050g	OE-3 0.002g	S-1 8.5g	—
実施例 6	(94) Mw=12000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.0	C-4 0.04g	MM-3 0.25g	a-47 0.0022g	OE-3 0.002g	S-2 8.5g	W-2
実施例 7	(96) Mw=7000 x/y=90/10 Mw/Mn=2.2	C-2 0.11g	MM-4 0.30g	a-48 0.0015g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
実施例 8	(15) Mw=12800 Mw/Mn=1.8	C-3 0.02g	MM-1 0.30g	a-2 0.0025g	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
実施例 9	(1) Mw=15000 Mw/Mn=1.4	C-5 0.06g	MM-1 0.25g	a-36 0.0025g	OE-2 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
実施例 10	(2) Mw=9000 Mw/Mn=1.6	C-6 0.04g	MM-4 0.30g	a-28 0.0018g	OE-4 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
実施例 11	(25) Mw=7800 x/y=80/20 Mw/Mn=1.9	C-1 0.12g	MM-4 0.30g	a-37 0.0009g	OE-4 0.002g	S-1 8.5g	W-1
実施例 12	(31) Mw=10500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.7	C-1 0.02g C-6 0.05g	MM-1 0.20g	a-37 0.0020g	—	S-1 2.0g S-2 6.5g	W-1
実施例 13	(32) Mw=7500 x/y=95/5 Mw/Mn=2.0	C-1 0.07g	MM-3 0.25g	a-9 0.0022g	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
比較例 1	(39) Mw=8000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.8	z1 0.05g	MM-4 0.30g	a-1 0.0025g	OE-3 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 2	(28) Mw=13500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.5	z1 0.07g	MM-4 0.30g	a-34 0.0025g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-2
比較例 3	(60) Mw=9500 x/y/z=90/5/5 Mw/Mn=2.0	z10 0.07g	MM-1 0.20g	a-41 0.0025g	OE-3 0.002g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-1
比較例 4	(41) Mw=6000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.35	C-1 0.05g	MM-3 0.25g	—	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
比較例 5	(95) Mw=6500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.9	z1 0.05g	MM-2 0.20g	—	OE-2 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 6	(97) Mw=6800 Mw/Mn=2.2	C-1 0.03g z1 0.03g	MM-4 0.30g	—	—	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-2
比較例 7	(33) Mw=4500 x/y=90/10 Mw/Mn=1.6	C-1 0.05g	MM-1 0.20g	—	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 8	(29) Mw=8000 x/y=80/20 Mw/Mn=2.0	z1 0.05g	MM-3 0.25g	—	—	S-1 8.5g	—

【0196】

表中、(E)成分の含窒素塩基性化合物は以下を表す（いずれも東京化成（株）製）。

OE-1: 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン

OE-2: 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

OE-3: 4-ジメチルアミノピリジン

OE-4: トリ-n-ブチルアミン

【 0 1 9 7 】

表中の溶剤は以下を表す。

S - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

【 0 1 9 8 】

表中の界面活性剤は以下を表す。

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ (株) 製)

W - 2 : シロキサンポリマー K P 3 4 1 (信越化学 (株) 製)

【 0 1 9 9 】

下記表 2 に、実施例 1 ～ 1 3 及び比較例 1 ～ 8 のネガ型レジスト組成物の (E p c (C) - E p a (B)) 値を示す。

【 0 2 0 0 】

【表 2】

表 2

	$E_{pc} (C) - E_{pa} (B)$
実施例 1	+ 0 . 4 5 V
実施例 2	+ 0 . 4 5 V
実施例 3	+ 0 . 4 5 V
実施例 4	+ 0 . 4 5 V
実施例 5	+ 0 . 4 5 V
実施例 6	+ 0 . 4 5 V
実施例 7	+ 0 . 3 5 V
実施例 8	+ 0 . 4 5 V
実施例 9	+ 0 . 4 5 V
実施例 1 0	+ 0 . 3 5 V
実施例 1 1	+ 0 . 3 5 V
実施例 1 2	+ 0 . 4 5 V
実施例 1 3	+ 0 . 4 5 V
比較例 1	- 0 . 5 1 V
比較例 2	- 0 . 5 1 V
比較例 3	- 0 . 3 0 V
比較例 4	-
比較例 5	-
比較例 6	-
比較例 7	-
比較例 8	-

【 0 2 0 1 】

【表 3】

表 3

	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターン・オフセット
実施例 1	0.065	2.2	矩形
実施例 2	0.060	2.0	矩形
実施例 3	0.065	2.2	矩形
実施例 4	0.065	1.5	矩形
実施例 5	0.060	1.5	矩形
実施例 6	0.065	2.4	矩形
実施例 7	0.060	1.2	矩形
実施例 8	0.065	3.0	矩形
実施例 9	0.065	2.0	矩形
実施例 10	0.065	2.1	矩形
実施例 11	0.065	1.8	矩形
実施例 12	0.065	1.6	やや裾引き
実施例 13	0.065	2.6	やや裾引き
比較例 1	0.090	7.0	矩形
比較例 2	0.095	7.2	矩形
比較例 3	0.090	7.6	矩形
比較例 4	0.095	8.0	ややラウンド・トップ
比較例 5	0.090	7.8	ややラウンド・トップ
比較例 6	0.120	5.0	ラウンド・トップ+裾引き
比較例 7	0.115	4.9	ラウンド・トップ+裾引き
比較例 8	0.120	4.7	ラウンド・トップ+裾引き

【0202】

<ポジ型レジスト組成物の例>

バインダー樹脂 (B-1) の合成

ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (日本曹達社製 VP-8000) 10 g をピリジン 50 ml に溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジ-tert-ブチル 3.63 g を滴下した。

室温で 3 時間攪拌した後、イオン交換水 1 L / 濃塩酸 20 g の溶液に滴下した。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例 (B-1) が得られた。

他の樹脂も同様の方法により合成した。

【0 2 0 3】

〔実施例 1 4 ～ 2 0 及び比較例 9 ～ 1 6〕

実施例 1 ～ 1 3 で使用したネガ型レジスト組成物用バインダー樹脂に代えて、ポジ型レジスト組成物用バインダー樹脂を使用した以外は実施例 1 ～ 1 3 と同様の成分（化合物（A）、（B）、酸発生剤（C）、含窒素塩基性化合物（E）、溶剤、界面活性剤）を使用した。

（1）レジスト組成物の塗設

表 4 に示す各成分を溶剤総量 8 . 5 g に溶解し、レジスト組成物の溶液を調製した。

得られた各試料溶液を 0 . 1 μ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を 6 インチシリコンウェハー上に東京エレクトロン製スピナー M a r k 8 を用いて塗布し、1 1 0 °C、9 0 秒ベークして膜厚 0 . 3 0 μ m の均一膜を得た。

【0 2 0 4】

【表 4】

表 4

	樹脂 0.70g	(C)成分/ その他酸発生剤	(B) 成分	(A)成分	(E)成分	溶剤	界面 活性剤 0.001g
実施例 14	B-21 Mw=9000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.5	C-5 0.05g	d-1 0.20g	a-37 0.0025g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	W-1
実施例 15	B-37 Mw=8000 x/y=30/70 Mw/Mn=1.9	C-1 0.06g	d-4 0.15g	a-38 0.0025g	OE-2 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
実施例 16	B-7 Mw=8000 x/y/z=18/65/17 Mw/Mn=2.0	C-3 0.06g	d-2 0.25g	a-2 0.0020g	OE-3 0.002g	S-1 8.5g	W-1
実施例 17	B-28 Mw=6000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.15	C-7 0.07g	d-3 0.10g	a-44 0.030g	OE-3 0.002g	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1
実施例 18	B-31 Mw=9000 x/y/z=75/10/15 Mw/Mn=1.2	C-2 0.04g z2 0.02g	d-4 0.10g	a-19 0.050g	OE-1 0.002g	S-1 8.5g	—
実施例 19	B-32 Mw=12000 x/y=85/15 Mw/Mn=1.12	C-4 0.04g	d-2 0.10g	a-47 0.0022g	OE-1 0.002g	S-2 8.5g	W-2
実施例 20	B-30 Mw=7000 x/y=80/20 Mw/Mn=2.2	C-2 0.11g	d-3 0.20g	a-48 0.0015g	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 9	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	z 1 0.05g	d-1 0.20g	a-1 0.0025g	OE-3 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 10	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	z 10 0.07g	—	a-34 0.0025g	OE-3 0.002g	S-1 8.5g	W-2
比較例 11	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	C-1 0.05g	—	a-41 0.0025g	OE-1 0.002g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-1
比較例 12	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	C-1 0.05g	d-1 0.20g	—	OE-1 0.002g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-1
比較例 13	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	C-1 0.05g	d-1 0.20g	—	OE-1 0.0025g	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 14	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	z 1 0.05g	d-1 0.20g	—	OE-4 0.0025g	S-1 8.0g S-2 0.5g	W-2
比較例 15	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	C-1 0.05g	d-1 0.20g	—	—	S-1 7.0g S-2 1.5g	W-2
比較例 16	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	z 1 0.05g	d-1 0.20g	—	—	S-1 8.5g	—

【0205】

下記表 5 に、実施例 14～20 及び比較例 9～16 のポジ型レジスト組成物の
(E p c (C) - E p a (B)) 値を示す。

【0206】

【表 5】

表 5

	$E_{pc}(C) - E_{pa}(B)$
実施例 14	+0.15 V
実施例 15	+0.15 V
実施例 16	+0.15 V
実施例 17	+0.15 V
実施例 18	+0.05 V
実施例 19	+0.15 V
実施例 20	+0.15 V
比較例 9	-0.71 V
比較例 10	-
比較例 11	-
比較例 12	+0.15 V
比較例 13	+0.15 V
比較例 14	-0.71 V
比較例 15	+0.15 V
比較例 16	-0.71 V

【0207】

(2) レジストパターンの作成とその評価

このレジスト膜に、電子線描画装置（日立製 HL 750、加速電圧 50 KeV）を用いて電子線照射を行った。照射後に 110℃、90 秒ベークし、2.38 重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

【0208】

(2-1) 感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。0.15 μ m ライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

(2-2) 解像度

上記の感度を示す照射量における限界解像力（ラインとスペースが分離解像）を解像度とした。

(2-3) パターンプロファイル

上記の感度を示す照射量における 0.14 μm ラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、裾引き、やや裾引き、矩形、ややラウンドトップ、ラウンドトップの 5 段階評価を行った。

評価結果を表 6 に示す。

【0209】

【表 6】

表 6

	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
実施例 14	0.075	2.4	矩形
実施例 15	0.070	2.2	矩形
実施例 16	0.070	2.6	矩形
実施例 17	0.070	1.4	矩形
実施例 18	0.075	1.2	矩形
実施例 19	0.070	2.6	矩形
実施例 20	0.070	1.6	やや裾引き
比較例 9	0.095	7.2	矩形
比較例 10	0.095	7.2	矩形
比較例 11	0.095	7.5	矩形
比較例 12	0.095	7.4	ややラウンドトップ
比較例 13	0.090	7.8	ややラウンドトップ
比較例 14	0.090	8.0	ややラウンドトップ
比較例 15	0.115	4.9	ラウンドトップ+裾引き
比較例 16	0.120	4.9	ラウンドトップ+裾引き

【0210】

実施例 21、22 及び比較例 17～19

上記実施例 14、18 及び比較例 9、12、14 の各レジスト組成物を用い、実施例 14 と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は 0.25 μm とした。得られたレジスト膜に EUV 光 (波長 13 nm) を用いて、露光量を 0～5.0 mJ の範囲で 0.5 mJ ずつ変えながら面露光を行い、さらに 110

℃、90秒ベークした。その後2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト（ γ 値）を算出した。 γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

結果を表7に示す。

【0211】

【表7】

表7

	感度 (mJ/cm ²)	γ 値
実施例 21	2.0	10.5
実施例 22	2.0	9.5
比較例 17	>5.0	9.0
比較例 18	>5.0	4.5
比較例 19	>5.0	5.5

【0212】

表7から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり、優れていることがわかる。

【0213】

〔実施例23～26〕

下記表8に示した各成分を用い、その他は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液の調製、ネガ型パターン形成、評価を行った。評価結果を下記表10に示した。

【0214】

【表 8】

表 8

	樹脂 0.70g	(C) 酸発生剤	(B) 成分	(A) 成分	(E) 成分	溶剤	界面 活性剤 0.001g
実施例 23	(27) Mw=7500 x/y=85/15 Mw/Mn=1.7	C-8 0.05g	MM-1 0.25g	a-37 0.0025g	—	S-1 8.5g	W-1
実施例 24	(1) Mw=11000 Mw/Mn=1.4	C-9 0.06g	MM-1 0.25g	a-38 0.0025g	—	S-1 7.5g S-2 1.5g	W-1
実施例 25	(29) Mw=8000 x/y=80/20 Mw/Mn=2.0	C-11 0.06g	MM-1 0.25g	a-41 0.0020g	—	S-1 8.5g	W-1
実施例 26	(1) Mw=6000 Mw/Mn=1.5	C-13 0.07g	MM-2 0.20g	a-44 0.030g	—	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1

【0215】

下記表 9 に、実施例 23～26 のネガ型レジスト組成物の (E p c (C) - E p a (B)) 値を示す。

【0216】

【表 9】

表 9

	E p c (C) - E p a (B)
実施例 23	+0.09V
実施例 24	+0.09V
実施例 25	+0.09V
実施例 26	+0.09V

【0217】

【表 1 0】

表 1 0

	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
実施例 23	0.065	3.1	矩形
実施例 24	0.060	3.1	矩形
実施例 25	0.065	3.0	矩形
実施例 26	0.065	3.2	矩形

【0 2 1 8】

表 1 0 から、本発明のネガ型レジスト組成物は、高感度、高解像度であり、パターンプロファイルが優れていることが明らかである。

【0 2 1 9】

〔実施例 2 7 ～ 3 0〕

下記表 1 1 に示した各成分を用い、その他は実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト溶液の調製、ポジ型パターン形成、評価を行った。評価結果を下記表 1 3 に示した。

【0 2 2 0】

【表 11】

表 11

	樹脂 0.70g	(C) 酸発生剤	(B) 成分	(A) 成分	(E) 成分	溶剤	界面 活性剤 0.001g
実施例 27	B-1 Mw=9000 x/y=25/75 Mw/Mn=1.5	C-1 0.05g	d-5 0.20g	a-37 0.0025g	—	S-1 8.5g	W-1
実施例 28	B-3 Mw=8000 x/y=30/70 Mw/Mn=1.9	C-2 0.06g	d-8 0.15g	a-38 0.0025g	—	S-1 7.5g S-2 1.5g	W-1
実施例 29	B-27 Mw=8000 x/y/z=10//75/15 Mw/Mn=2.0	C-11 0.06g	e-30 0.25g	a-41 0.0020g	—	S-1 8.5g	W-1
実施例 30	B-28 Mw=6000 x/y=75/25 Mw/Mn=1.15	C-13 0.07g	e-51 0.10g	a-49 0.030g	—	S-1 5.0g S-2 3.5g	W-1

【0221】

下記表 12 に、実施例 27～30 のポジ型レジスト組成物の (E p c (C) - E p a (B)) 値を示す。

【0222】

【表 12】

表 12

	E p c (C) - E p a (B)
実施例 27	+0.15V
実施例 28	+0.15V
実施例 29	+0.04V
実施例 30	+0.04V

【0223】

【表 1 3】

表13

	解像度 (μm)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターンプロファイル
実施例 27	0.075	2.7	矩形
実施例 28	0.070	2.6	矩形
実施例 29	0.070	3.4	矩形
実施例 30	0.070	3.5	矩形

【0 2 2 4】

表 1 3 から、本発明のポジ型レジスト組成物は、高感度、高解像度であり、パターンプロファイルが優れていることが明らかである。

【0 2 2 5】

以上のように、本発明の組成物は、ネガ・ポジどちらの形態で使用しても、良好な性能を有していることがわかる。

【0 2 2 6】

【発明の効果】

本発明により、活性光線又は放射線の照射によるパターン形成に関して、感度、解像力に優れ、更にはパターン形状にも優れたレジスト組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度と解像性に優れ、更にはパターン形状も良好なレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線または放射線の照射により、活性種を発生する化合物、(B) (A) の化合物から発生した活性種と反応及び／又は電子移動し、(A) の化合物から発生した活性種と異なる活性種を発生する化合物、及び(C) (B) の化合物から発生した活性種から電子移動し、酸を発生する化合物、を含有し、(B) の化合物から発生した活性種の酸化電位の1/2波を E_{pa} とし、(C) の化合物の還元電位の1/2波を E_{pc} とすると、 $E_{pc} - E_{pa} > 0$ の関係を満すレジスト組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 1
受付番号	5 0 3 0 0 4 9 3 6 9 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 3 月 3 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100105647

【住所又は居所】 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 市川 利光

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】 高松 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 8 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社